



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**STUDIUM TVORBY TENKÝCH KOVOVÝCH SPOJŮ  
KORUNDOVÉ KERAMIKY**

JOINING ALUMINA CERAMICS BY THIN METALLIC LAYERS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Jakub Poloprudský**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**

**BRNO 2017**



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Jakub Poloprudský**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Studium tvorby tenkých kovových spojů korundové keramiky**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Téma předpokládá systematické studium chování roztavených slitin reaktivních pájek s malým obsahem aktivních prvků. Obsahem práce tedy bude studium vlivu množství reaktivních prvků na vznik spoje. Dosud vytvořené spoje mají pod sto mikrometrů, což je méně než běžně publikované kovokeramické spoje. Mechanické vlastnosti nebyly nikdy hodnoceny, samotná technika není triviální a měření mechanických vlastností spojů vyžaduje samostatné studium. Také mikrostruktura byla zatím hodnocena jen z hlediska toho, zda vznikla či nevznikla vazba. Co tvoří vlastní mikrostrukturu spoje, nebylo řešeno. Bude nezbytné zvládnout přípravu výbrusů kovokeramických kompozitů.

### **Cíle bakalářské práce:**

Popis a analýza vytvořených spojů, provedení mechanických zkoušek pevnosti jednotlivých spojů a analýza mechanismu jejich poškození.

Provést literární rešerši výroby kovových spojů keramických materiálů. Experimentálně prostudovat mikrostrukturu provedených spojů, porovnat jednotlivé pájky a pokusit se provést hodnocení pevnosti jednotlivých spojů.

### **Seznam doporučené literatury:**

Imanaka, Y. Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology. Springer US, 2005.

Singh, M. et al. Ceramic Integration and Joining Technologies. The American Ceramic Society, Wiley and Sons, 2011.

Sekulič, D. P. Advances in brazing. Woodhead Publishing Limited, 2013.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce pojednává o problematice spojů mezi kovem a keramikou se speciálním zaměřením na pájené spoje. V první teoretické části je rozdělení momentálně používaných metod. Vysvětlení špatné smáčivosti keramiky pomocí kapalných kovů a možnosti při odstranění tohoto problému. V praktické části se pak zaměřujeme na rozbor zástupce pájky s aktivním prvkem a bez aktivního prvku v součinnosti s jinými elementy. Pro zkoumání mikrostruktur bylo zapotřebí zvládnout přípravu výbrusů kovo-keramických kompozitů. Druhá polovina praktické části pojednává o snaze vytvořit zkoušku s dobře porovnatelnými výsledky pro pájené spoje.

## **Klíčová slova:**

Kovokeramické spoje, Kovokeramické kompozity, aktivní pájka, smáčivost, nepřímé spoje, přímé spoje

## **Abstract**

This bachelor thesis is about the problematics of structural bonds between ceramics and metals with special focus on brazed bonds. First theoretical part describes thoroughly the majority of currently used methods for ceramics joining.

Special attention is given to the explanation of phenomenon of bad wettability of ceramics by molten metals and how to solve it. In practical part the work focuses on an analysis of representatives of active and non-active brazing alloys with some added elements. For analysis of microstructures it was necessary to master the basics of preparation of ceramic-metal composite specimens. Important part of the practical section of the work is dedicated to an effort of making a test with comparable results that could be used for ceramic-metal brazed composites evaluation.

## **Keywords**

Metal-ceramic composites, Metal-ceramic bonds, active braze, wettability, direct bonds, indirect bonds

## **Bibliografická citace**

POLOPRUDSKÝ, J. *Studium tvorby tenkých kovových spojů korundové keramiky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 56 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

**Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci Studium tvorby tenkých kovových spojů korundové keramiky vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Víta Jana Ph.D. s použitím odborné literatury uvedené v seznamu zdrojů.

Jakub Poloprud

### **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Vítu Janu Ph.D. za cenné rady a návrhy. Dále bych dál poděkoval Ing. Tomáš Spustu za úvod do problematiky keramických výbrusů. Poděkování samozřejmě patří Ing. Josefu Zapletal, Ph.D. za odborné provedení trhacích zkoušek a za tipy a připomínky. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a nejbližším za psychickou podporu.

## Obsah

Úvod: Využití a rozvoj poptávky po kovo-keramických spojkách. ....	6
1. Možnosti provedení kovo-keramického spoje .....	7
1.1 Dělení.....	7
1.2 Mechanické spoje.....	7
1.3 Nepřímé spoje na nekovové bázi .....	8
1.3.1 Adhezivní spoje.....	8
1.3.2 Sol-Gel .....	9
1.3.3 TLPB .....	9
1.3.4 Infiltrační proces.....	10
1.4 Přímé spoje.....	10
1.4.1 Spoje vytvořené pomocí metody HP či HIP .....	10
1.4.2 Svařování pomocí tření.....	10
1.4.3 Metoda tavného svařování.....	11
1.4.4 Spoje tvořené ultrazvukem .....	11
1.5 Nepřímé spoje s kovovým rozhraním.....	11
1.5.1 Pájení a pokovování.....	11
1.5.2 Smáčivost.....	12
1.5.3 Ne-smáčivost keramiky .....	14
1.5.4 Nereaktivní smáčení: .....	15
1.5.5 Řešení .....	17
1.5.6 PVD pokovení .....	19
1.5.7 Mo-Mn pokovovací metoda .....	19
1.6 Pájení aktivní pájkou. ....	20
1.6.1 Volba Ag-Cu-Ti systému.....	20
1.6.2 Přebytek aktivního prvku.....	22
1.6.3 Problémy s tepelnou roztažností.....	22
1.6.4 Rozdíl mezi měkkou a tvrdou pájkou. ....	24
2 Experimentální techniky .....	24
2.1 Mikroskopie předmluva .....	24
2.2 Světelná mikroskopie .....	24
2.3 Elektronová mikroskopie.....	26
2.4 WDS EDS .....	27



---

2.5	Termická analýza .....	28
2.6	Experimentální materiály .....	28
2.7	Kovo-keramické výbrusy .....	28
2.8	Charakterizace vlastností pájeného spoje .....	29
3	Experimenty .....	30
3.1	Příprava vzorků .....	30
3.2	Komerční Ag-Cu-Zn pájka (SAF) .....	33
3.2.1	Analýza pájky SAF .....	33
3.2.2	Pájení pomocí neaktivní pájky SAF .....	34
3.3	Komerční pájka Incusil ABA .....	38
3.3.1	Analýza pájky Incusil ABA .....	38
3.3.2	Pájení pomocí aktivní pájky Incusil ABA .....	41
3.4	Tahová zkouška pro pájené spoje. ....	46
3.5	Výsledky tahové zkoušky .....	48
4	Diskuze.....	52
5	Závěr:.....	54
6	Bibliografie.....	55

## Úvod: Využití a rozvoj poptávky po kovo-keramických spojkách.

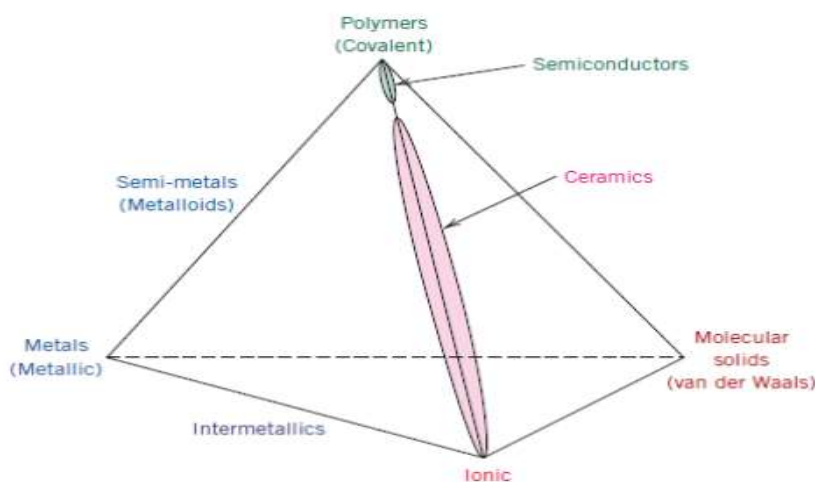
S rapidním rozvojem technologií roste i zvýšení nároků na používané materiály.

Dostáváme se do fáze, kde dva základní technické materiály kovy a keramiky nemají samostatně všechny potřebné vlastnosti. Pokud ale využijeme odlišnost vlastností těchto materiálů k jejich vzájemnému doplnění otevře nám to mnoho nových možností

Kov může ve spojení s keramikou nabýt nové možnosti použití. Keramické povlaky mohou kovu poskytnout zvýšenou korozní odolnost a schopnost odolávat vysokým teplotám. Keramický povlak se dále značí vysokou odolností proti otěru a tvrdostí čehož se využívá při výrobě nástrojů. Dále je možné využít kombinace těchto dvou materiálů v pokročilých elektrických zařízeních.

V optimalizaci používání této kombinace nás ale může omezovat spoj těchto dvou. Hlavní problém, kterému musíme čelit jsou rozdílné chemické vazby v keramikách a v kovech. Tyto rozdíly mají zásadní vliv na rozmístění elektronů v materiálech. U keramiky, kde převládá iontově-kovalentní vazba jsou elektrony pevně usazené ve svých orbitalech. U vazby kovové se však volně pohybují v elektronovém mraku. Takový zásadní rozdíl vede k nestabilitě, pájených spojů. Schematické rozdělení vazeb v různých skupinách materiálů je možné vidět na obrázku 1.

V dřívějších dobách byl dostačující spoj adhezivní na polymerní bázi. Tento však je pro mnoho nových aplikací již nedostačující. Nové spojovací technologie se proto zaměřují na vytvoření spolehlivých spojů schopných s vysokou pevností vydržet vysoké teploty při co nejmenším vnitřním pnutí. Na spoj mohou vznikat nároky na specifické vodivostní požadavky či požadavky na těsnost.



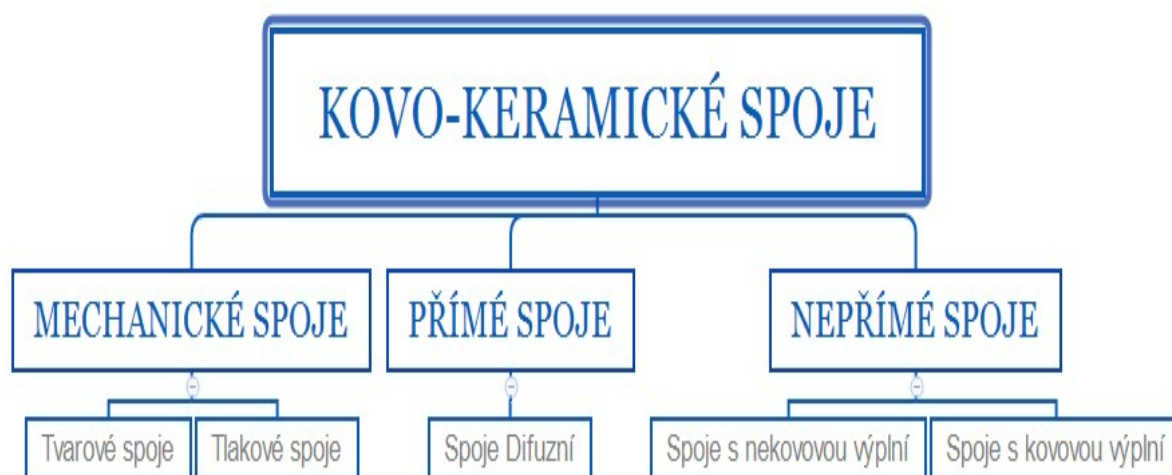
Obrázek 1. tetraedron znázorňující typ materiálu v závislosti na vazbě [1]

# 1. Možnosti provedení kovo-keramického spoje

## 1.1 Dělení

Kovy s keramikou mohou být spojeny mechanicky, či pomocí vytvoření chemicko-fyzikálního rozhraní keramika-kov. Toto rozhraní můžeme vytvořit přímo mezi keramikou a kovem či s pomocí vyplňujícího materiálu který zlepšuje chemické či fyzikální pouto mezi spojovanými materiály. Mezi vyplňující materiál se řadí například pájka či polymer. [2]

Možnosti provedení spojů máme přehledněji rozdělené a popsané na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1 zobrazující variaci nejčastěji používaného druhu kovo-keramických spojů. Upraveno z [2].

## 1.2 Mechanické spoje

Jednou z nejranějších metod spojování byly takzvané mechanické spoje.

Jde vlastně o přizpůsobení tvaru spojovaných součástí tak aby do sebe zapadaly. Toto spojení není ovlivněno chemickými vazbami ve spojovaných materiálech ani mikrofyzikálními pochody. Mezi tyto spoje se řadí šroubové spoje, tvarové spoje a tlakové spoje.

Tlakové spoje se ovšem u spojení keramika kov téměř nevyužívají, protože vyvolávají nežádoucí vnitřní prnutí zejména v keramickém materiálu.

Mechanické spoje nesou výhodu nízkých nákladů. Nevýhody mechanických spojů však pro spoustu aplikací použití spoje znemožňují. Zásadní nevýhodou je nutnost přizpůsobit tvar obou částí spoje a dále o vznik napětí zejména v keramické části spoje. Běžná pevnost těchto spojů čítá 10 až 50 MPa. [2]

## 1.3 Nepřímé spoje na nekovové bázi

### 1.3.1 Adhezivní spoje

Jak již bylo zmíněno, adhezivní spoje patří k těm nejstarším k čemuž je předurčila jednoduchost jejich přípravy. Tyto spoje se řadí k nepřímým spojům. V dnešní době existují technicky velmi pokročilé typy adhezivních spojů. Použití těchto spojů má několik efektivních výhod. Spoje se vytváří za pokojových či mírně navýšených teplot, což vede k nízkému až nulovému tepelnému ovlivnění materiálu, dále nevzniká vnitřní pnutí z důvodu rozdílných teplotních roztažností spojovaných materiálů.

Při tvoření spoje, které se provádí za pokojových teplot či mírně navýšených teplot nedochází k vzniku pnutí ve spoji. Pokud vznikne vnitřní pnutí v průběhu používání z důvodu zvýšení teplot podstatná část tohoto pnutí je pohlcena díky elasticko-plastickým vlastnostem spojujícího materiálu. [2]

Díky výše zmíněnému se spoj jeví jako ideální pro kov a keramiku a vyrovnávání rozdílu tepelných roztažností. Toto ale není v praxi účinně použitelné z důvodu nízké disociační teploty spoje. Běžně udávaná teplota, do které je použitelný adhezivní spoj je 250 °C. [2]

Příklady běžně používaných adhezivních spojů v tabulce 1.1.

*Tabulka 1.1 zobrazující vlastnosti běžných adhezivních spojů [2].*

Adhezivum	Výrobní teplota spoje	Maximální Provozní teplota
Epoxy	Zvýšená	170-220
Polyuretan	Pokojová	120-180
Silikon	Pokojová	180-220
Kyanoakrylát	Pokojová	150-250
Elastomery	Zvýšená	90-110

Spoj vytvořený touto metodou je náchylný na vlivy prostředí. Pokud se do spoje dostane vzdušná vlhkost výrazně to sníží jeho životnost. [2]

Vzhledem k výzkumu probíhajícímu v oblasti polymerů je pravděpodobné že aplikací nových poznatků budou nevýhody tohoto typu spojování značně minimalizovány. [2]

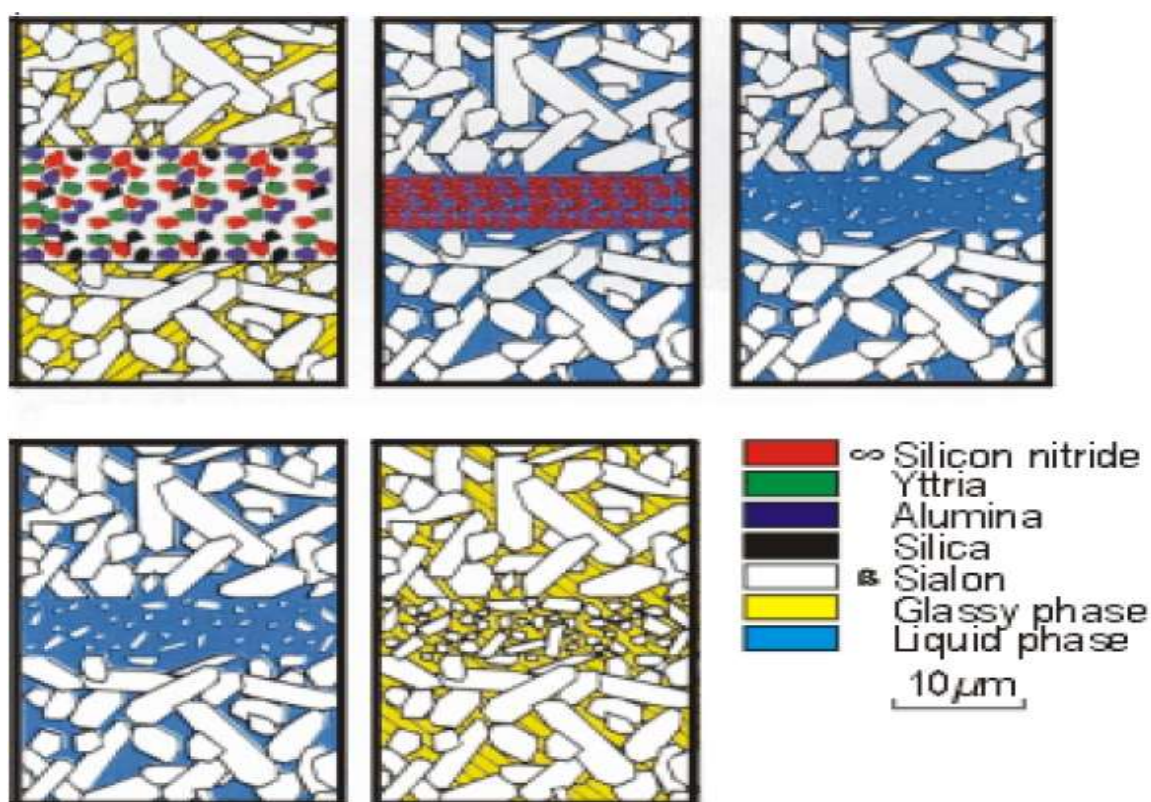
### 1.3.2 Sol-Gel

Jedna z nových metod pro nízké provozní vlastnosti, která tvoří vysoce homogenní a čisté spoje. Spojovací materiál má organický základ obohacený o keramické částice molekulární velikosti. Díky této kombinaci jsou spoje pevné a zároveň pružné. Navíc mohou být modifikovány pro odpuzování vody či možnost se sami opravovat. Tato pokročilá adheziva se používají v optice, medicíně a ve vojenském průmyslu. [3]

### 1.3.3 TLPB

Metoda TLPB tedy Transient Liquid Phase bonding což znamená spoj pomocí přechodné kapalně fáze. Základ metody spočívá v nanesení směsi křemíku dusíku a hliníku s přidaným yttriem a oxidem křemičitým, které nanese sprejem na povrch budoucího spoje. Po ohřátí spoje na teplotu 1600 stupňů Celsia aplikujeme tlak po dobu 10 až 18 minut.

Kolem 1400 stupňů Celsia reagují přidané složky za vzniku kapalně fáze Y-Si-Al-O. Křemík a dusík se následně v této kapalině rozpustí a změni strukturu kapaliny na Y-Si-Al-O-N. Následně začnou růst zrna SiAlON, která vytváří spoj díky zatečení do mikro nerovností na povrchu keramiky. Sekundárně probíhá difuze adheziva do přilehlého materiálu. Názorně zakreslené na obrázku 1.2. [3]



Obrázek 1.2 vysvětluje průběh TLPB metody [3].

### 1.3.4 Infiltrační proces

Tento proces se používá převážně ke spojování keramiky s keramikou. Princip metody spočívá v používání polymerů, které reagují a infiltrují keramiku.

Na povrch budoucího spoje umístíme polymer s hliníkem borem a křemíkem ve formě pasty či gelu. Místo následně zahřejeme na 1200 stupňů Celsia použitím propanového hořáku či pece. Uhlík v polymeru reaguje s křemíkem za přítomnosti hliníku a boru a vytváří velmi hustý karbid křemíku. [3]

Jednoznačně největší výhodou této metody je že se dá provést v normální atmosféře za pomoci běžného propanového hořáku.

## 1.4 Přímé spoje

Spoje vytvořené na základě fyzikálních jevů. Tento obor spojování je velmi progresivní nejen u spojů keramika a kov ale i u ostatních typů spojů. Tyto spoje neobsahují dodatečný spojovací materiál díky čemuž je teplota, kterou spoj vydrží určena jedním ze dvou spojovaných materiálů nikoli spojením samotným. Valná většina těchto spojů drží pohromadě díky difuznímu promísení spojovaných součástí. Tyto spoje vydrží do teplot přesahujících 1000 °C s pevností pohybující se v rozmezí 50 až 200Mpa. [4] [2]

### 1.4.1 Spoje vytvořené pomocí metody HP či HIP

Tyto spoje patří mezi nejznámějšího zástupce difuzních spojů. Těsného spoje je dosaženo působením zvýšené teploty a tlaku. Při této metodě nedochází k tavení. Obvykle se pohybujeme mezi padesáti až osmdesáti procenty teploty tavení příslušného kovu. Další výhodou je výrazné omezení makroskopických deformací. Zásadní podmínkou pro vznik spoje je velmi těsné přiblížení dvou spojovaných částí až na atomární úrovni. Pro efektivitu je nutné, aby materiály navzájem difundovaly přiměřenou rychlostí. Zásadní nevýhodou této možnosti je dlouhý čas potřebný pro vytvoření spoje a velmi hladké spojované povrchy naprosto dokonale zbavené všech nečistot, oxidů a tak podobně. Další finanční zátěží je nákladné zařízení schopné vyvíjet tlak za vysoké teploty a relativním vzduchoprázdnu. [4]

### 1.4.2 Svařování pomocí tření

Další metodou, která využívá difuzi v tuhém stavu je svařování pomocí tření. Jedná se o uvedení dvou dílů do rotačního pohybu a jejich následné stlačení spojovou plochou k sobě. Vlivem tření dojde k zahřátí obou materiálů. Kov se tlakem a teplem uchytává v prostorách keramického substrátu a vzniká spoj. Toto nese riziko, pokud je na keramice jakákoliv nerovnost může dojít k lokálnímu vzniku prasklin. [2]



### 1.4.3 Metoda tavného svařování

Metoda tavného svařování využívající difuzní pochody mezi kovem a keramikou spočívá v lokálním roztavení kovu například laserem. Ovšem existuje nebezpečí hrubnutí zrna a zbytkového napětí vyvolaném velmi vysokou teplotou. [2]

Z tohoto důvodu je výhodné využívat zdroje tepla s velmi selektivním ohřevem jako je již zmíněný laser či mikrovlnné záření. Přímým spojením zdroje mikrovlnného záření a keramiky můžeme dosáhnout velmi objemově homogenního ohřevu což nám dovoluje zahřívat efektivně velké objemy keramiky. Přesné ovládání elektrického a magnetického pole nám navíc umožňuje velmi přesně kontrolovat místo maximálního ohřevu. [3]

### 1.4.4 Spoje tvořené ultrazvukem

Mechanismus vzniku spoje spočívá v napětí vytvořeném vibracemi. Toto napětí přesahuje mez pružnosti kovu a zároveň odhaluje kov na atomární úrovni. Díky tomu vznikají v kovu plastické deformace projevující se zejména v nerovnostech na povrchu keramiky. Takto vzniká mechanické rozhraní keramiky a kovu. [3]

Pro tvorbu ultrazvukového spoje je potřeba zdroj ultrazvuku s frekvencí pohybující se okolo 20 kHz. Vibrace vytvářené ultrazvukem jsou přenášeny pomocí nástavce na spojovaný materiál, na který zároveň působí přitlačný tlak o velikosti 1 až 10 N/mm<sup>2</sup>. [3]

Hlavní výhodou výroby ultrazvukových spojů je rychlost při které je spoj možné vytvořit v čase menším než jedna sekunda. Další výhody jsou menší až nulové nároky na přípravu povrchu a nízké tepelné ovlivnění základních materiálů a absence intermetalické vrstvy. Limitujícím faktorem však je tloušťka kovových vrstev, které mohou být s keramikou spojeny. V budoucnu se počítá s využitím této metody na vzduchotěsné spoje a optické součásti. [3]

## 1.5 Nepřímé spoje s kovovým rozhraním

### 1.5.1 Pájení a pokovování

Při spojení dvou diametrálně odlišných materiálů, jakými jsou keramiky a kovy nastává řada problémů které mohou snížit funkční vlastnosti spoje. Existuje však jeden problém, který zabraňuje samotnému vytvoření spoje. Tímto problémem je ne-smáčivost keramiky. Pokud nebude dostatečná kontaktní plocha mezi keramikou a spojujícím materiálem spoj nemá možnost vzniknout.

### 1.5.2 Smáčivost

Smáčivost je jev, při kterém se vytváří ze dvou rozhraní pevná látka-plyn a kapalina-plyn rozhraní jediné, a to pevná látka-kapalina hnací energií této změny je snaha materiálů dostat se na nižší energetickou hladinu v tomto případě na nižší hladinu Gibbsovy volné energie. [5]

Při vytváření nového rozhraní v systému liquid-solid-vapor se rozdíl Gibbsovy volné energie řídí rovnicí:

$$\Delta G = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (1.1),$$

kde

$\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$  jsou povrchové energie pevné látky a kapaliny,

$\sigma_{SL}$  je energie na rozhraní pevné látky a kapaliny. [5]

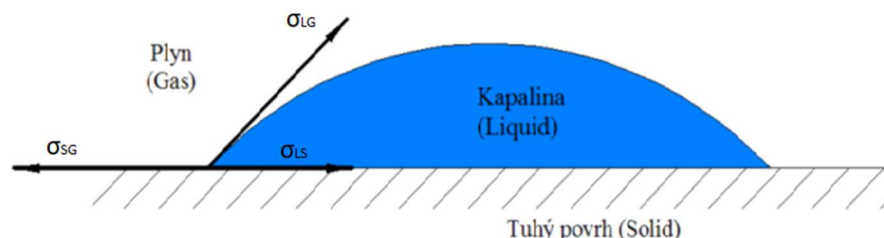
Pokud v místě spoje probíhají pouze chemické vazby a je změna Gibbsovy volné energie rovna práci potřebné k zániku adheze  $W_{ad}$ . Pak tedy platí (1.2)

$$W_{ad} = \Delta G \quad (1.2).$$

$W_{ad}$  je takzvaná práce adheze, jedná se o práci potřebnou k izotermnímu roztržení dvou fází podél rozhraní mezi těmito dvěma fázemi vytvořeném. Při tomto ději vznikají dvě nová fázová rozhraní  $\sigma_{LV}$  a  $\sigma_{LV}$  při zániku rozhraní původního o energii  $\sigma_{SL}$  [6]

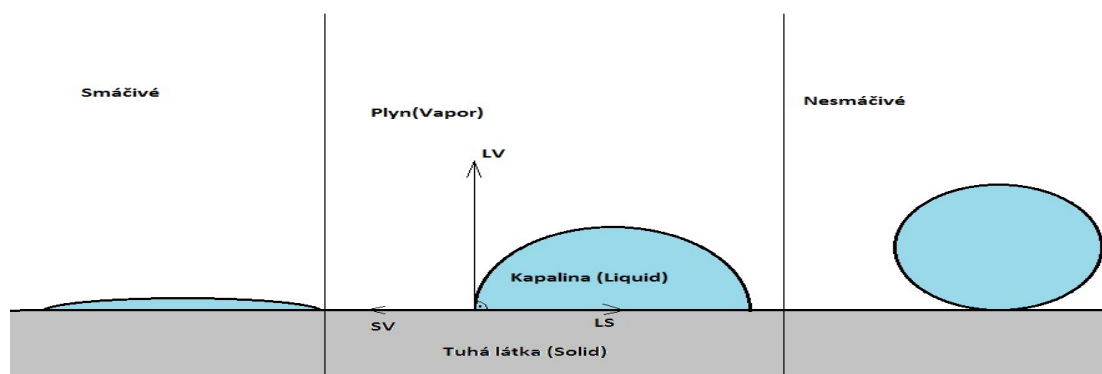
Smáčivost nejlépe kvantifikujeme velikostí kontaktního úhlu: Tento úhel je na místě střetu všech tří přítomných rozhraní v systému liquid-solid-vapor a jedná se o úhel mezi rozhraním Liquid-solid a liquid-vapor.[M] Pro lepší představu je úhel zaznačen na obrázku 1.3. [6]

Podle hodnoty úhlu smáčivosti můžeme zařadit materiál do jedné ze dvou skupin dle obrázku 1.4.



Obrázek 1.3 znázorňuje mezifázová rozhraní kapky smáčející tuhý povrch Upraveno z [6].





Obrázek 1.4 schématické znázornění lokace úhlu smáčivosti a rozdělení dle tohoto úhlu.

Smáčivost nereaktivních prvků definujeme pomocí Youngovy rovnice:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1.3),$$

kde:

$\theta$  je úhel smáčivosti

$\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{LV}$  jsou povrchové energie pevné látky a kapaliny,

$\sigma_{SL}$  je povrchová energie na rozhraní pevné látky a kapaliny.

Po kombinaci vzorců (1.1), (1.2) a (1.3) vzniká praktičtější rovnice:

$$\cos \theta = \frac{W_{ad}}{\sigma_{LV}} - 1 \quad (1.4),$$

kde:

$\sigma_{LV}$  vyjadřuje napětí na rozhraní kapaliny a plyn. Jedná se o veličinu působící proti adhezi a nazýváme ji koheze. Kohezní práce kapaliny je dvojnásobek povrchové energie kapaliny [7].

Kohezní práce je potřebná k izotermnímu roztržení sloupce kapaliny nebo tuhé látky o jednotkové ploše průřezu. [6]

Pro úspěšné vytvoření pájeného spoje je nutná podmínka dostatečného smáčení základní matrice spojovacím materiálem.

### 1.5.3 Ne-smáčivost keramiky

U pájení keramických substrátů je často zamezeno smáčení spojovacím kovem či slitinou z důvodu nízké povrchové energie keramiky a kovalentně iontové podstatě vazeb v keramické matici.

Tekuté kovy jsou materiály s vysokým povrchovým napětím pohybujícím se běžně mezi 0,5 až  $2 \text{ Jm}^{-2}$  (viz. tabulka 1.2) jak vyplývá ze vzorce (1.3) vyžaduje pro dobrou smáčivost i silné povrchové napětí tuhé matrice. V tabulce 1.2 je možné vidět přehled povrchových napětí vybraných materiálů.

Tabulka 1.2 zobrazující povrchová napětí. Upraveno z [7]

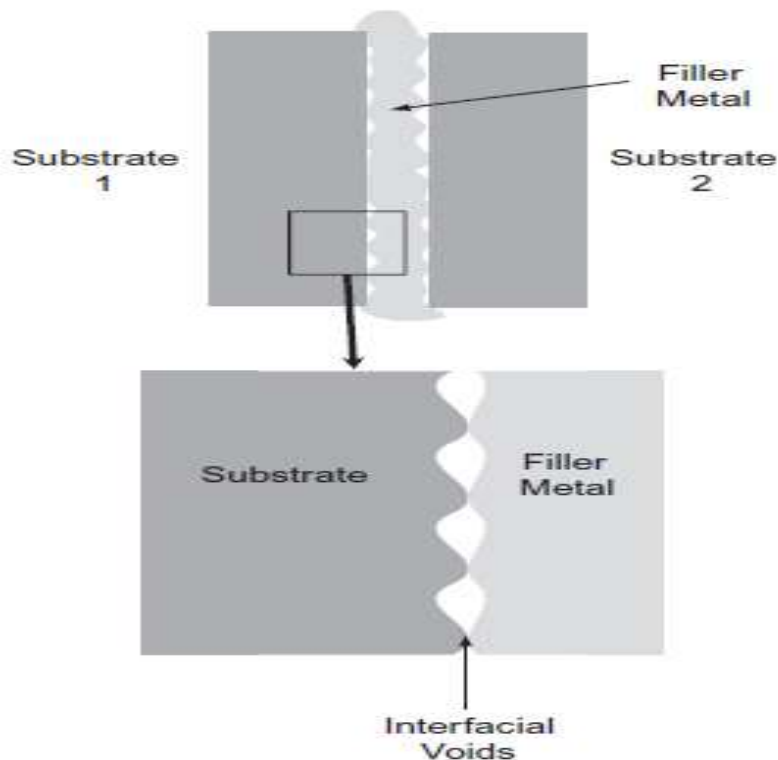
Kapalina	$\sigma_{LV}(\text{mJm}^{-2})$
Pentan	16
Propan	24
Benzen	29
Voda	73
Rtuť	500
Zlato	1138
Železo	1850
Wolfram	2310

Toto splňují dostatečně materiály s kovovou vazbou což vysvětluje dobrou smáčivost kovů tekutými kovy.

U keramik, které mají však nízké povrchové napětí to bohužel vyvolává značně vysoký úhel smáčivosti, a tedy špatnou smáčivost. Příklady úhlů smáčivosti tuhé látky tekutým kovem vidíme v tabulce 1.3. [7] Pokud je úhel smáčivosti příliš vysoký místo rovinné kontaktní plochy pájky a substrátu vznikne jen několik nesouvislých dotykových ploch (viz. obrázek 1.5).

Tabulka 1.3 zobrazující úhly smáčivosti napříč vazbami. Upraveno z [7]

Typ tuhé látky	$\theta$	Příklady $\theta$
Kovy	$\theta \ll 90^\circ$	Pb/Fe: $40^\circ$ [D] AgCu/ocel tř. 17: $10-60^\circ$ [R]
Polovodiče	$\theta \ll 90^\circ$	Sn/Ge: $40^\circ$ [D] Ag/SiC: $33-65^\circ$ [R] CuSi/SiC: $30-45^\circ$ [D]
Keramika s částečně kovovým charakterem	$\theta \ll 90^\circ$	AgCu/ $Ti_3SiC_3$ : $10^\circ$ [D] Au/ $ZrB_2$ : $25^\circ$ [D]
Uhlíkové materiály	$\theta \gg 90^\circ$	Au/C: $119-135^\circ$ [D]
Iontově kovalentní keramika	$\theta \gg 90^\circ$	Cu/ $Al_2O_3$ , Cu/ $SiO_2$ : $120-140^\circ$ [D] Au/BN: $135-150^\circ$ [D]



Obrázek 1.5 výsledek nedostatečného úhlu smáčivosti [8].

#### 1.5.4 Nereaktivní smáčení:

Uvažujeme obecnou rovnici rozpadu keramického substrátu.



kde  $A_mO_n$  je keramický substrát například  $SiO$ . Přičemž  $O$  je kyslík a  $A$  je aniont v dané keramice a  $m, n$  jsou poměry látkového množství.

Rovnovážná konstanta v závislosti na teplotě se poté vyjádří následovně:

$$K_D(T) = a_A \cdot a_O^{n/m} = \exp\left(\frac{+\Delta^0 G_f^{A_mO_n}}{m \cdot RT}\right) \quad (1.6),$$

kde  $a_O^{n/m}$  a  $a_A$  jsou aktivity příslušných prvků v reakci v závislosti na jejich molární množství.  $\Delta^0 G_f^{A_mO_n}$  je Gibbsova volná energie oxidické keramiky [J],  $m$  je převrácené látkové množství [ $mol^{-1}$ ] původního keramického substrátu,  $R$  je univerzální plynová konstanta [ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ] a  $T$  je teplota v Kelvinech.

Pokud uvažíme konstantní aktivitní koeficienty  $\gamma_i \sim \gamma_i^\infty$ :

$$a_A = x_A \gamma_A^\infty \quad (1.7)$$

$$\text{a také } a_O = x_O \gamma_O^\infty \quad (1.8),$$

kde  $x_A$  a  $x_O$  jsou molární zlomky prvku A a O [-],

a  $\gamma_A^\infty$ ,  $\gamma_O^\infty$  jsou aktivní koeficienty.

Poté můžeme první část rovnice 1.6 přepsat jako:

$$K_D(T) = a_A \cdot a_O^{n/m} = x_A \gamma_A^\infty \cdot \{x_O \gamma_O^\infty\}^{n/m} \quad (1.9).$$

Pokud se v reakci prvky A a O vyskytují pouze v keramickém substrátu poté jsou molární zlomky O a A závislé dle

$$m \cdot x_O = n \cdot x_A \quad (1.10),$$

kde m, n jsou látková množství složek keramiky [mol] a  $x_O$ ,  $x_A$  molární zlomky prvků [-].

V takovém případě je rovnovážný molární zlomek kyslíku dán rovnicí:

$$x_O^D = \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{m+n}} \cdot K_D'(T)^{\frac{m}{m+n}} \quad (1.11),$$

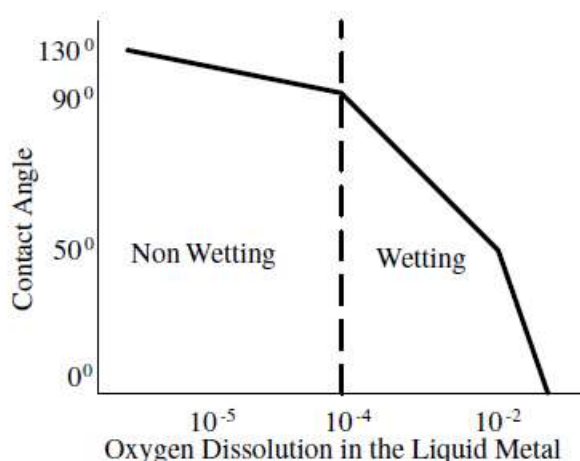
kde

$$K_D'(T) = \frac{K_D(T)}{\gamma_A^\infty \cdot (\gamma_O^\infty)^{n/m}} \quad (1.12).$$

[5]

$x_O^D$  které je vypočítané z rovnovážné konstanty, nám značí molární zlomek kyslíku, pocházejícího z keramického substrátu, rozpuštěného v kovu, při kterém je rovnice (1.5) v rovnováze.

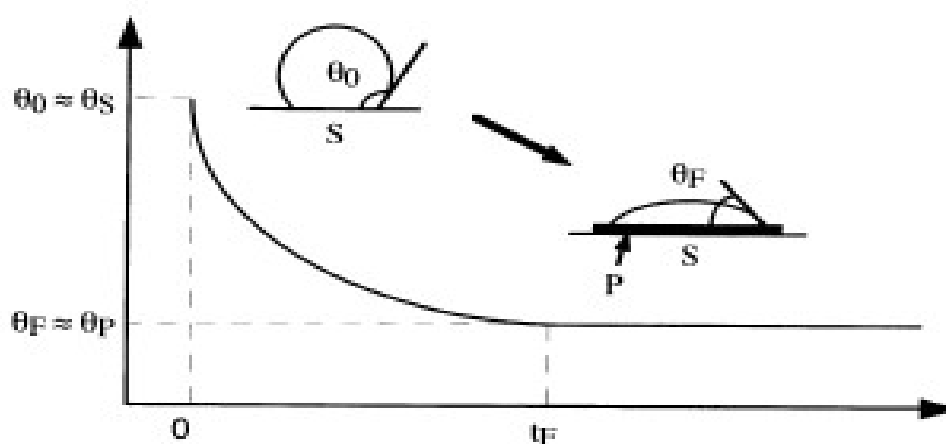
Eustathopoulos množstvím experimentů zjistil souvislost mezi množstvím rozpuštěného kyslíku  $x_O^D$  a úhlem smáčivosti tu je možné vidět na obrázku 1.6. [5]



Obrázek 1.6 zobrazující vztah mezi kyslíkem rozpuštěným v kovu a smáčivostí keramiky

### 1.5.5 Řešení

Úhel smáčivosti mezi keramikou a kovem je možné zlepšit vytvořením vrstvy na okraji keramiky v místě budoucího pájeného spoje, která bude mít lepší smáčivost než původní keramika. Přístup, který využívá vznik nové fáze vyžaduje jistou chemickou spolupráci zúčastněných komponent, proto jej nazýváme reaktivní smáčení. [7] Nový úhel smáčivosti se pohybuje mezi úhlem smáčivosti čistého substrátu a smáčivostí nově vzniklé vrstvy v závislosti na čase kdy reakce probíhá a její konečné rovnováze dle obrázku 1.7, v případě že  $\theta_S > \theta_P$  kde  $\theta_S$  je úhel smáčivosti základního substrátu a  $\theta_P$  je úhel smáčivosti reaktivní vrstvy.  $t_F$  je čas kdy reakce dosáhne rovnováhy. [8]



Obrázek 1.7 závislosti úhlu smáčivosti na čase při reaktivním smáčení [9].

I za přítomnosti rozpouštědel v tekuté fázi, které zmenší povrchovou energii kapaliny úhel smáčivosti nedostaneme v systému kov keramika pod 60 stupňů, pokud nedodáme aktivní prvek. [5]

Pokud opět uvažujeme rovnici:



a přidáme aktivní prvek s vysokou afinitou ke kyslíku do roztaveného kovu můžeme rovnici (1.11) upravit do následujícího tvaru:

$$x_O^D = \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{m+n}} \cdot K_D'(T)^{\frac{m}{m+n}} \cdot \exp\left(-\frac{n}{m+n} \varepsilon_O^{Re} \cdot x_{Re}\right) \quad (1.14).$$

Přičemž  $\varepsilon_O^{Re}$  je interakční Wágnerův koeficient prvního řádu mezi O a Re v tavenině.

O je kyslík a Re značí aktivní či reaktivní prvek a  $x_{Re}$  tedy značí molární zlomek aktivního prvku a  $K_D'$  je vyjádřené v rovnici (1.12).

$x_O^D$  vyjadřuje molární zlomek kyslíku, rozpuštěného v kovu, který je v rovnováze s keramikou, v závislosti na teplotě, poměru přítomných prvků a aktivitě aktivního prvku a Wágnerovu

koeficientu tohoto prvku. Toto nám zásadně ovlivňuje smáčivost, jak jsme poznačili v obrázku 1.6

Z rovnice (1.14) vyplývá, že pokud  $\varepsilon_O^{Re} < 0$ , množství kyslíku v tavenině, které je v rovnováze s kyslíkem v keramice roste velmi prudce.

V případě, kdy aktivní prvek vykazuje vysokou afinitu ke kyslíku (Wágnerův koeficient bude velmi záporný) vzniká precipitát  $Re_yO_z$  podle rovnice:



kde Re je reaktivní prvek O kyslík a y,z jsou stechiometrické koeficienty určující poměr látkového množství v rovnici.

Rovnovážnou konstantu pro tuto reakci získáme ze vzorce:

$$K_P(T) = \{x_{Re}\gamma_{Re}\}^y \cdot \{x_O\gamma_O^\infty\}^z = \exp\left(\frac{+\Delta^0 G_f^{Re_yO_z}}{RT}\right) \quad (1.16).$$

V této rovnici je  $x_{Re}$  molární zlomek aktivního prvku a  $\gamma_{Re}$  je koeficient aktivity tohoto prvku,  $x_O$  je pak molární zlomek kyslíku rozpuštěného v kovu a  $\gamma_O^\infty$  aktivní koeficient tohoto kyslíku po době blíží se nekonečnu.  $+\Delta^0 G_f^{Re_yO_z}$  je Gibbsova energie precipitátu  $Re_yO_z$ . R je opět univerzální plynová konstanta a T teplota v Kelvinech.

Molární zlomek kyslíku v tekutém kovu pro rovnováhu s  $Re_yO_z$  je dán rovnicí:

$$x_O^P = K'_P(T) x_{Re}^{-\frac{y}{z}} \cdot \exp(-\varepsilon_{Re}^O x_{Re}) \quad (1.17),$$

kde  $\varepsilon_{Re}^O$  je Wágnerův koeficient mezi aktivním prvkem a kyslíkem rozpuštěnými v tekutém kovu.

$$K'_P(T) = K_P(T)^{1/z} \gamma_{Re}^{\frac{y}{z}} (\gamma_O^\infty)^{-1} \quad (1.18).$$

[5]

$x_O^P$  nám značí množství kyslíku rozpuštěného v tekutém kovu, který je v rovnováze s kyslíkem v nově vzniklých precipitátech  $Re_yO_z$ , v závislosti na teplotě, aktivitě tohoto prvku a kyslíku a afinitě tohoto prvku ke kyslíku (Wágnerův koeficient). Z této hodnoty můžeme určit množství vzniklého precipitátu.

Vytvoření vrstvy precipitátu se momentálně dosahuje dvěma technologickými způsoby. První metoda je obohacení pájky o aktivní prvek. Druhá metoda pak může být nanesení aktivního prvku, ve formě prášku či jiné, přesně do místa mezi pájkou a keramikou, kde chceme spoj vytvořit. Použití aktivního prvku můžeme navíc obejít vytvořením kovové vrstvy před samotným procesem pájení.

### 1.5.6 PVD pokovení

Proces PVD neboli fyzikální depozice par funguje na principu převedení materiálu z pevné či kapalně fáze na fázi plynou ve formě atomů či molekul které jsou přenášeny napříč vakuovým či nízkotlakým plynným prostředím na cílový materiál kde kondenzují.

Čtyři hlavní možnosti pokovení pomocí PVD čítají Vakuovou depozici, kdy je materiál odpařen vlivem tepla a přenášen vakuovým prostředím na cíl.

Dále rozprašovací depozici, kde je materiál rozprašován z původní pevné fáze fyzikálními silami, které vystřelují povrchové atomy z materiálu do prostoru. Síly způsobující odlet atomů do prostoru způsobujeme bombardováním povrchu materiálu ionty.

Třetí možností je depozice pomocí elektrického oblouku. V tomto případě používáme oblouk o vysokém proudu a nízkém napětí pro rozprášení elektrody. Vypařený materiál je silně nabit což vede k jeho urychlení směrem na cílový materiál.

Poslední rozšířený proces fyzikální depozice par nazýváme iontovým plátováním neboli ionty asistovanou depozicí. Využíváme proud, či bombardování vzniklého filmu k upravení jeho vlastností. Jedná se spíše o dodatečný proces upravující vzniklý povlak, jelikož plynné částice stejně vznikají jednou ze tří předchozích metod. [9]

### 1.5.7 Mo-Mn pokovovací metoda

Jedním z prvních řešení problému úpravy smáčivosti keramického substrátu bylo použití techniky dnes známé jako Molybden-manganóza jedná se o pokovení pomocí sloučeniny molybdenu a manganu. Bylo zjištěno že korundové keramice můžeme při procesu slinování opatřit kovový povlak. Hnací motorem tohoto děje je přesun skelných fází přítomných v keramice. Proces obsahuje tři hlavní kroky:

#### 1) Pokovení keramiky

Na části(povrchy) které chceme pokovit nanese směs kovového a oxidického prášku. Následně umístíme výrobek do pece a slinujeme kolem teploty 1500 stupňů Celsia ve vodíkové atmosféře.

Pokovené části jsou poté pomalu ochlazeny a vyjmuty z pece.

#### 2) Oplátování niklem

Následně projdou galvanické pokovení vrstvou Niklu. Pokovená plocha je poté znovu slinuta při teplotách kolem 950 stupňů Celsia, aby se vrstva niklu promísila s molybden manganovou vrstvou. Komponenty jsou poté vyjmuty z pece.

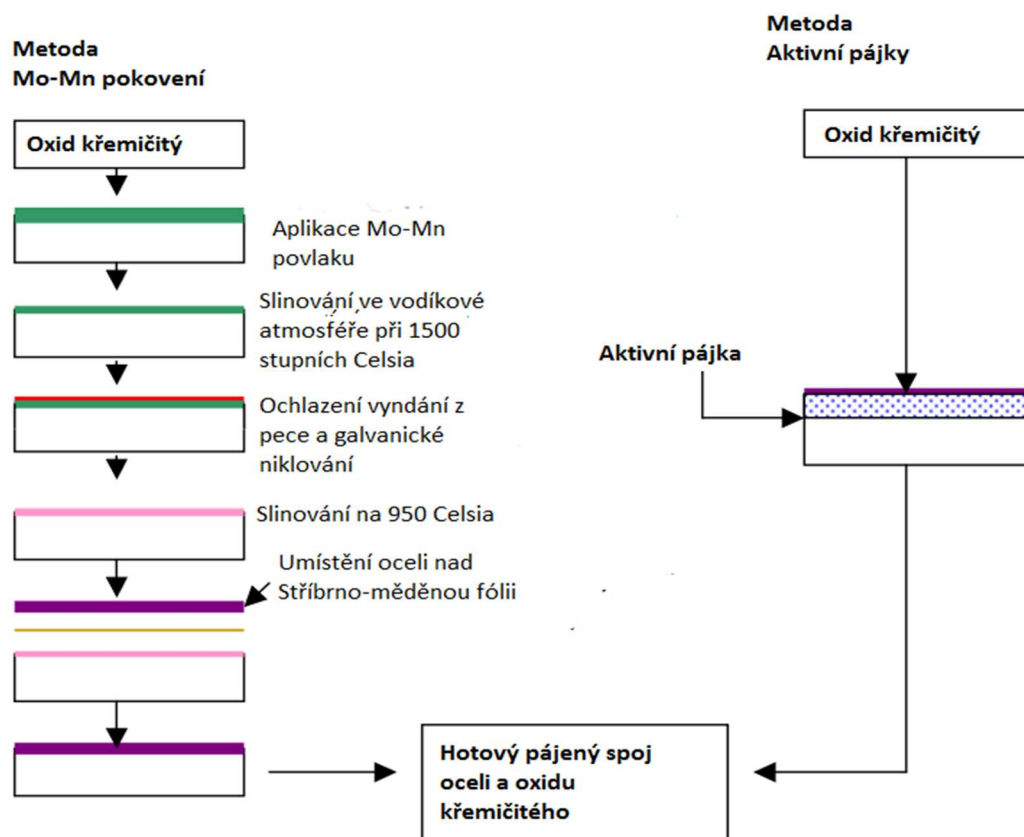
#### 3) Pájení

Poslední krok je pájení za použití běžné neaktivní pájky

Typicky používáme stříbro a měď v eutektické koncentraci, případně stříbro s mědí a paladiem nebo slitinu zlata a niklu.

A různé další kombinace těchto slitin. [10] [4]

Mo-Mn proces je, jak je vidno z obrázku 1.8, velmi technologicky náročný, skládá se z více fází, které jsou energeticky náročné a materiály při něm používané jsou ekonomicky nákladné. Což vedlo k pokračujícímu výzkumu.



Obrázek 1.8 ukazuje technologickou výhodu, kterou nese používání aktivní pájky. Přeloženo z [11].

## 1.6 Pájení aktivní pájkou.

### 1.6.1 Volba Ag-Cu-Ti systému

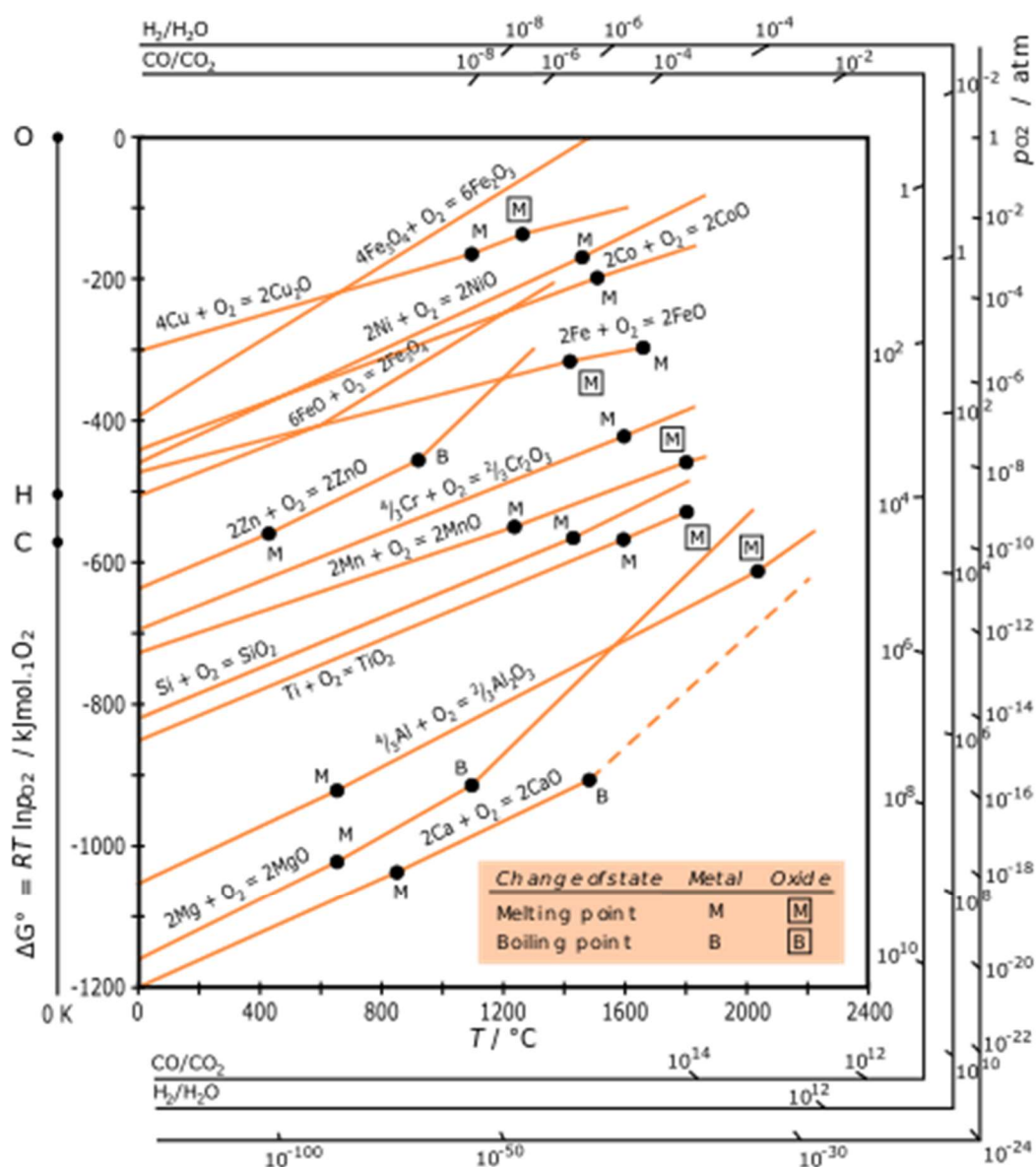
Pokud uvážíme ne-smáčivost keramiky standartním roztaveným kovem, které platí o to víc pokud mluvíme o stabilní oxidické keramice je nutné podpořit smáčivost, pokud chceme provést spoj pomocí kapalně fáze (pájení). Proto je v pájených spoích nezbytné chemicky podpořit smáčivost pájky. Z důvodu chemické reaktivity je titan jedním z nejčastěji používaných aktivních prvků. Titan vykazuje velkou afinitu k aniontové části iontové důležitých technických keramik jako je kyslík, dusík nebo uhlík. Titan je možné zastoupit prvky ze stejné skupiny nejčastěji používáme hafnium a zirkonium [5]

Ag-Cu pájky patří k nejrozšířenějším pájkám pro běžné použití. Jejich dostupnost a rozšířenost je proto činí prvním logickým kandidátem pro pokus o pájení keramik a kovů. Nízká tavící teplota Ag-Cu pájek poblíž eutektika nám zaručuje nízkou pájecí teplotu, navíc stříbro obsažené v pájce výrazně zvyšuje aktivitu titanu což podporuje reakce i s nejstabilnějšími typy keramik. [5]

Oxid hlinitý je stabilnější než oxidy titanu. To vychází z faktu, že oxid hlinitý má nižší reakční entalpii než oxidy titanu, jak můžeme vidět na Elinghamově diagramu (obrázek 1.9), ale

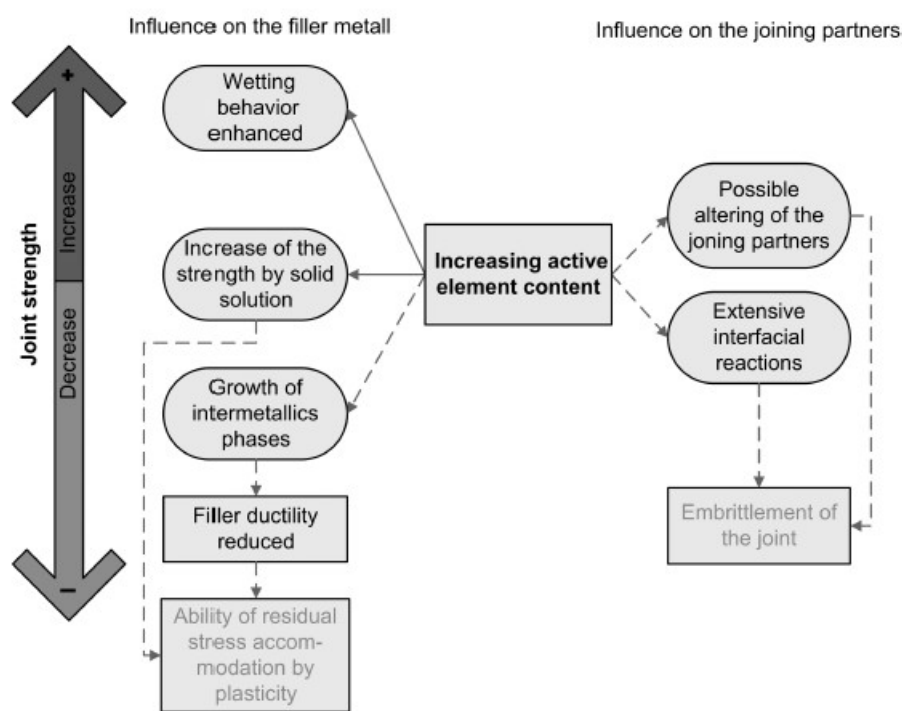


vztaženo na povrch tento rozdíl je převážen poklesem Gibbsovy energie, ke kterému dochází z důvodu zmenšení povrchu keramiky vznikem rozhraní keramika-kov. [2]



Obrázek 1.9 Ellinghamův diagram ukazující závislost reakční entalpie na teplotě [12].

## 1.6.2 Přebytek aktivního prvku



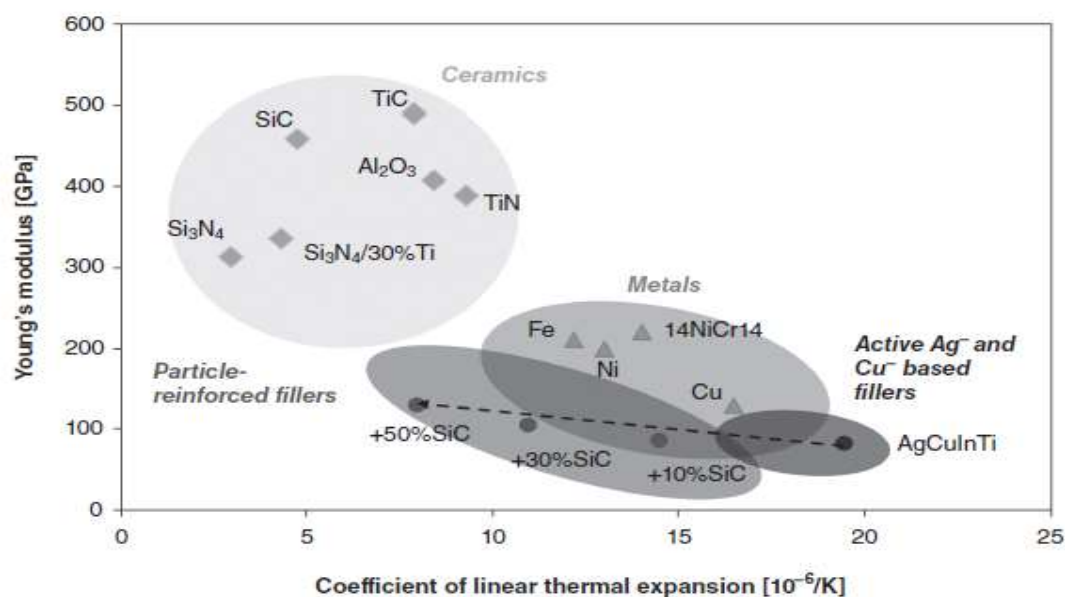
Obrázek 1.10 vliv množství aktivního prvku na aktivitu spoje [13].

S přidáváním aktivního prvku nám roste pevnost spoje na základě lepšího smáčení při vzniku spoje tento růst však není bezbřehý. U  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je pro dostatečnou smáčivost potřeba zhruba 1 hm. %, U  $\text{ZrO}_2$  ovšem potřebné množství titanu dosahuje až 2 hm. % . [7]

Přidáváním nad danou mez se aktivita titanu zvedne natolik, že se začnou vytvářet intermetalika (jak vidíme na Obrázek 1.10) ve spojovacím kovu která sníží plasticitu což vede ke zvýšení křehkosti spoje a špatnému vyrovnávání tepelné roztažnosti. Další nevýhodou je výrazná reakce na rozhraní a šance že nám tato reakce ovlivní mechanické vlastnosti spojovaných materiálů. Velmi nežádoucí je možnost snížení jejich houževnatosti. Tyto nepříjemné procesy je nutné brát v potaz při určování optimálního množství aktivního prvku. [13]

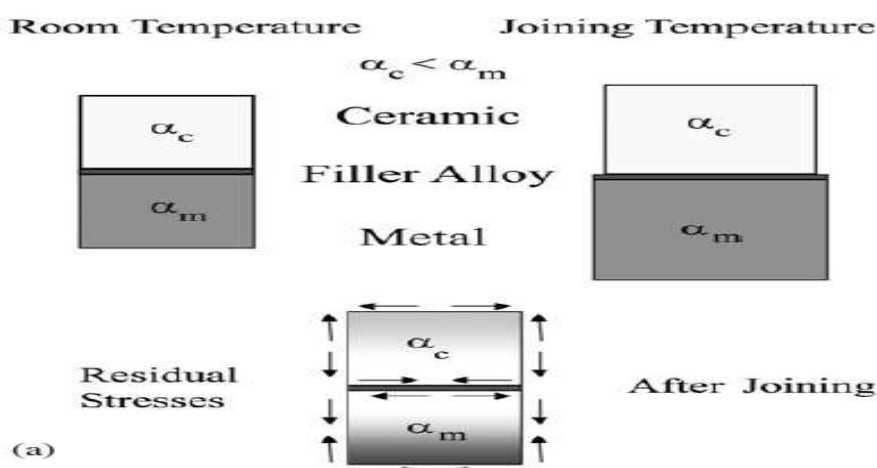
## 1.6.3 Problémy s tepelnou roztažností.

Jakmile se vypořádáme s mechanikou zabraňující vzniku spoje objeví se další problém, který může znemožnit použití spoje v technické praxi a může vést až k prasknutí právě vzniklého spoje. Píší samozřejmě o zásadním rozdílu v mechanických vlastnostech keramiky a kovů, zejména pak rozdílu v tepelné roztažnosti mezi keramikou a kovem (viz obrázek 1.11) a rozdílu v pružnosti mezi těmito dvěma hlavně se jedná o nízkou elasticitu keramické části.



Obrázek 1.11 rozdíl tepelné roztažnosti v keramických a kovových materiálech s ukázkou změny vlastností při vylepšení kovové pájky keramickými částicemi [13].

Toto vede k velkým vnitřním stresům vzniklým jak při výrobě spoje při jeho chladnutí, tak při provozním zahřívání spoje. Na obrázku 1.12 můžeme vidět, jak rozdíl v tepelné roztažnosti tvoří vnitřní napětí. I za předpokladu vzniku silné vazby mezi keramikou a kovem může být napětí vzniklé při chladnutí ze spojovací teploty tak velké, že dojde k okamžitému selhání spoje. Tento problém výhodně řeší nepřímé spojovací metody, kdy můžeme řídit množství spojovacího materiálu a navrhnout spojovací materiál s dostatečnou plasticitou, což zapříčiní při správném návrhu pohlcení rozdílu tepelných roztažností. Další možnosti, pokud spojujeme keramiku s keramikou pomocí kovové vrstvy je použít spojovací materiál s hodnotou tepelné roztažnosti blízkou hodnotě tepelné roztažnosti keramiky či přizpůsobit spojovací materiál takzvanou kompozitní metodou. Kompozitní metodou se rozumí přidání keramických částic či vláken do spojovacího kovu. [13]



Obrázek 1.12 vznik napětí ve spoji v důsledku tepelné roztažnosti [2].

### 1.6.4 Rozdíl mezi měkkou a tvrdou pájkou.

Existuje další používaný způsob, jak se vyrovnat s rozdílnou tepelnou roztažností. Ten spočívá v použití pájky s dostatečně nízkou teplotou tuhnutí. Jednoduchá myšlenka za touto metodou spočívá v tom, že se změny tepelné roztažnosti při výrobě spoje uskuteční v době, kdy je pájka v kapalném stavu čímž pohltí všechny více uvedené změny. Při provozním stavu se teplota zvedne na velikost potřebnou k uvedení pájky do plastického stavu. Teploty tání můžeme vidět v tabulce 1.4. [11]

Poznámka: V naší české terminologii rozdělujeme pájky na tvrdé a měkké dle teploty tavení ale v angličtině je toto rozděleno dle teploty za které proces probíhá na „Soldering“ a „Brazing“ toto může být velmi zavádějící, jelikož pájka se sice roztaví na nízké teplotě pod 450 °C ale aby aktivní prvek začal působit je bez ohledu na tuto skutečnost nutno jít s teplotou podstatně výše. viz (tabulka 1.4)

Tabulka 1.4 příkladů aktivních pájek předvádějící rozdíl v teplotě tavení pájky a vzniku spoje [11].

Typ pájky	Složení	Aktivní prvek	Přibližná hodnota tavení °C	Teplota pro vznik spoje
Tvrdá (Brazing)	72,5Ag/19,5Cu/5In	Titan 3 %	730-760	850-950
Tvrdá (Brazing)	96Ag	Titan 4 %	970	1000-1050
Tvrdá (Brazing)	70,5Ag/26,5Cu	Titan 3 %	780-805	850-950
Tvrdá (Brazing)	64Ag/34,2Cu	Titan 1,8 %	780-810	850-950
Tvrdá (Brazing)	98,4Ag/1In	Titan 0,6 %	948-959	1000-1050
Měkká (Soldering)	89,5Sn/10,5Ag	Titan	220-275	850-950
Měkká (Soldering)	96Pb/4In	Titan	320-325	850-950

## 2 Experimentální techniky

### 2.1 Mikroskopie předmluva

V oboru materiálového inženýrství nám již pro správnou a úplnou interpretaci výsledků nestačí pouze lidské oko s vrozenou rozlišovací schopností občas je potřeba tuto rozlišovací schopnost posunout za hranice biologických možností. Tohoto dosahujeme pomocí zručného využívání fyzikálních jevů v náš prospěch což nám na oplátku zaručuje nahlédnout do mikrosvěta.

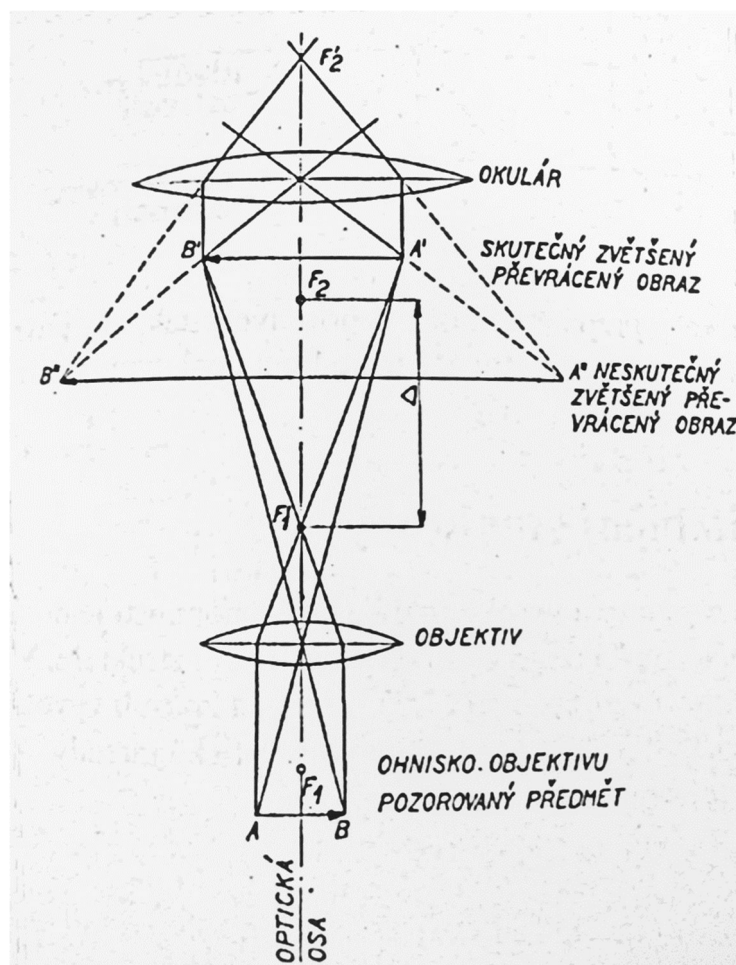
### 2.2 Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie je nejstarší a nejjednodušší forma mikroskopie, i zde ovšem existuje mnoho možností k dalšímu rozvoji.

Principiálně každý světelný mikroskop obsahuje zobrazovací systém skládající se ze soustavy čoček. Zjednodušeně řečeno se jedná o rozšíření paprsků světla, které interagovaly se vzorkem, ať už odrazem od daného vzorku či průchodem, což vede ke zvětšenému zobrazení.

Mikroskop sestává z mikroskopu a okuláru. Tedy ze dvou soustav čoček. Objekt určený k pozorování umístíme mezi dvojnásobnou ohniskovou vzdálenost a ohnisko objektivu. Paprsky, které projdou objektivem vytváří skutečný převrácený zvětšený obraz předmětu A'B'.

Obraz  $A'B'$  je dále zobrazen okulárem čímž je vytvořen neskutečný zvětšený přímý obraz  $A''B''$ . [14] Schématický princip mikroskopu vidíme na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1 schéma principu optického mikroskopu [14].

Světelný mikroskop je možné charakterizovat několika parametry.

Jedná se zejména o *rozlišovací schopnost* mikroskopu, která nám udává minimální vzdálenost mezi 2 body potřebnou pro odlišení těchto bodů.

Tato vlastnost je za standartního osvětlení jednoduše určena vzorcem:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{A} \quad (2.1),$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého záření [mm] a „A“ je číselná apertura určená objektivem v závislosti na úhlu vstupu světla a indexu lomu prostředí a čočky. [14]

Dalším parametrem výrazně vypovídajícím o kvalitě mikroskopu je takzvaná hloubka ostrosti. Což je definováno jako vzdálenost mezi mezními rovinami, ve kterých je pozorovatelný povrch zobrazen ostře. Hloubka ostrosti je závislá u optických mikroskopů na hloubce ostrosti a vstupním úhlu příslušného objektivu. [14]

## 2.3 Elektronová mikroskopie

V předchozí kapitole jsme probírali základy světelné mikroskopie, jak ovšem pokračuje vývoj nových materiálů naše požadavky na kontrolu těchto materiálů rostou s nimi což nás vede k potřebě snížit rozlišovací schopnost až na úroveň jednotlivých krystalických mřížek. Toto je u optické mikroskopie nedosažitelné, jak je vidět ze vzorce 2.1 jelikož vlnová délka viditelného světla se pohybuje v omezeném rozsahu a Aparaturu také není možné zvětšovat nelimitně.

Princip Elektronové mikroskopie spočívá v bombardování povrchu vzorku ustáleným proudem elektronů. Proud elektronů usměrňujeme cívkami, které nám de facto zastupují čočky používané ve světelné mikroskopii a jako takové trpí geometrickými vadami.

Elektrony vychází z nažhaveného vlákna a díky potenciálnímu spádu jsou urychlovány směrem k anodě. Vzhledem ke své hybnosti se pohybují mikroskopem, kde je jejich směr upravován soustavou čoček. [14]

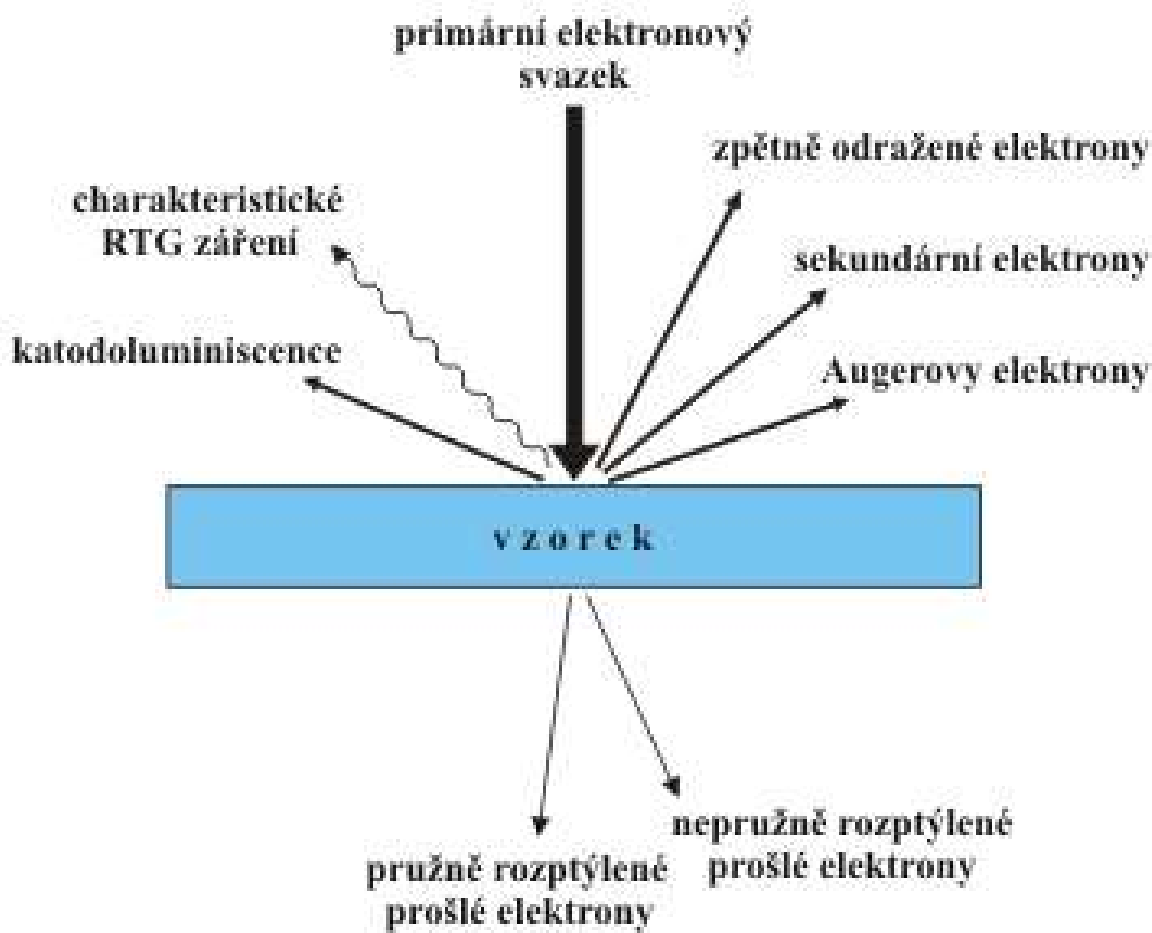
Svazek elektronů může reagovat s materiálem vzorku několika způsoby.

Pokud dojde k pružnému rozptylu elektrony změni svůj směr díky difrakci na krystalografických rovinách při velmi malé ztrátě energie. Tyto elektrony nazýváme zpětně rozptýlené. Pokud dojde k takzvanému nepružnému rozptylu elektrony předají svojí energii volným elektronům či elektronům v obalech atomů. Pokud je energie předána obalovému elektronu tento je vyražen ze svého místa a na jeho místo se dostane elektron z vyšší energetické hladiny za vyzáření fotonu či Augerova elektronu. [14]

Metoda použitá pro zkoumání vzorků v této práci se nazývá REM či SEM což znamená Rastrovací (Rastrovací můžeme počestit jako řádkovací) elektronová mikroskopie či Skenovací elektronová mikroskopie.

Jedná se o rozvinutí principu běžné elektronové mikroskopie, kdy paprsek záměrně vychylujeme abychom prozkoumali větší plochu, popřípadě celý vzorek. Hlavní výhody této metody oproti optické mikroskopii je vysoká rozlišovací schopnost a velké zvětšení, při zachování velké hloubky ostrosti. Důležité je poznamenat nutnost použití vodivých vzorků či nanesení vodivé vrstvy na nevodivé vzorky. Výhodou oproti jiným metodám elektronové mikroskopie je možnost pozorovat masivní vzorky u kterých není možné prozáření. Rastrovací mikroskop používá na získání informací o materiálu sekundárních elektronů a primárních zpětně odražených elektronů. Schéma možného chování elektronů vidíme na obrázku 2.2.





Obrázek 2.2 schéma možné interakce elektronů [15]

## 2.4 WDS EDS

EDS a WDS jsou metody používané pro určení chemického složení zkoumaného materiálu. Běžně se používají jako rozšíření funkcí rastrovacího elektronového mikroskopu. Jak bylo popsáno v předchozím článku, pokud primární elektron zasáhne elektron v atomovém obalu prvku tento elektron se dostane ven z atomového jádra a jeho místo je zaplněno elektronem z vyšší vrstvy při současném vyzáření charakteristického rentgenového spektrum které nese informace ve formě vlnové délky a energie. Vzhledem k tomu že každý prvek má tyto údaje specifické je možné určit pomocí zachyceného spektra těchto energií či vlnových délek lze určit které prvky jsou přítomné v prozářeném povrchu. Mezi vlnovou délkou  $\lambda$  rentgenového záření a energií fotonů existuje vztah závislý na Planckově konstantě a rychlosti záření ve vakuu.

Z předchozího vyplývá, že k identifikaci prvků je možné použít jak vyzářenou energii EDS, tak vlnovou délku WDS. [14]

## 2.5 Termická analýza

Termická analýza slouží k zjištění reakce zkoumaného vzorku na změny teploty.

Principiálně je možné rozdělit termickou analýzu dle sledované vlastnosti materiálu v závislosti na teplotě. Sledované vlastnosti mohou být například: hmotnost, teplota entalpie rozměr či mechanické vlastnosti a další.

Všechna zařízení pro termickou analýzu mají jisté společné znaky. Vzorek je umístěn do termicky odolného kelímku (často se používá grafitický) který je vložen do pece s kontrolovatelnou atmosférou. Přístroj dále musí obsahovat měřicí zařízení. Následně je vzorek vystaven předem stanovenému navyšování teploty a teplotní výdrži. Teplota je většinou zvyšována lineárně za stálého měření požadované vlastnosti. Výsledkem takového měření jsou termo-analytické křivky které nám odkrývají děje probíhající ve vzorku. [16]

## 2.6 Experimentální materiály

Materiál použitý při spojování byl běžný oxid hlinitý což je nejrozšířenější konstrukční keramika dle [17]. Oxid hlinitý ( $Al_2O_3$ ) má vysokou tvrdost z čehož vyplývá výborná odolnost proti abrazi. Dále vykazuje odolnost proti korozi, chemickou odolnost a elektrickou rezistivitu. Vzorky byly dodány ve formě tenkých destiček.

Testované pájky jsou Incusil®-ABA™ jako zástupce aktivních pájek a SAF jako zástupce neaktivních pájek. Obě pájky obsahují jako základní prvky stříbro a měď a ternární prvek který se liší u Incusilu se jedná o indium a u SAF se jedná o zinek. Pájky byly do spoje dodány v podobě tenké fólie.

## 2.7 Kovo-keramické výbrusy

Příprava výbrusů probíhala běžným postupem, ovšem během procesu přípravy výbrusů se vyskytla řada technologických problémů vyplívajících z potřeby přizpůsobit přípravu potřebám kovu i keramiky zároveň. První krok byl odběr vzorku tento krok nepředstavoval prakticky žádný problém, jelikož vzorky jsou dimenzované na používané optické mikroskopy, čímž odpadá potřeba reprezentativního výběru místa.

Několik prvních vzorků bylo rozlomeno působením vnější síly za pozorování lomové plochy pomocí oka či stereo lupy. Další vzorky již byly řezány diamantovým kotoučem pro normalizaci postupu.

První zatavování vzorků probíhalo za tepla a tlaku což se ovšem ukázalo značně nevyhovující z důvodu praskání spojovaných keramických destiček. Po tomto zjištění jsme přešli na zalévání za tepla do polymeru za atmosférického tlaku.

Hrubé broušení probíhalo na diamantovém kotouči za přítomnosti vody.

Následné broušení probíhalo na kotoučích firmy Struers s diamantovou suspenzí na velikostech zrna 9,3  $\mu m$  a následné leštění na leštících kotoučích od firmy Struers s diamantovou suspenzí.

Následovalo zkoumání na optickém mikroskopu a po nanesení vodivé vrstvy na rastrovacím elektrickém mikroskopu.



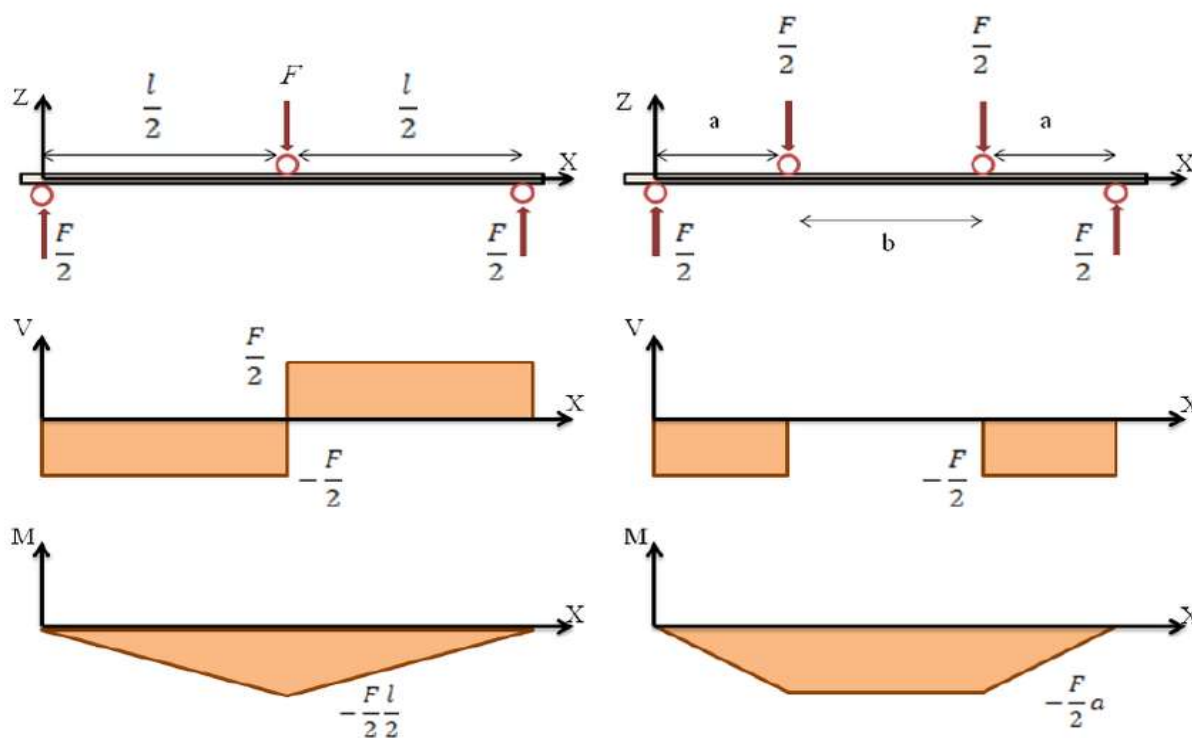
## 2.8 Charakterizace vlastností pájeného spoje

Pájené spoje mezi keramikou a kovem a pájené spoje obecně lze klasifikovat pomocí spousty kritérií. Tato kritéria obsahují výrobní proces použitý pro výrobu spoje, velikost a tvar spoje, mechanické vlastnosti, chemické složení a řadu dalších. Správná charakterizace pájeného spoje závisí majoritně na zamýšlené funkci spoje. [18]

Ze základního hlediska můžeme pájené spoje definovat nedestruktivními metodami či destruktivními metodami. Ovšem nedestruktivní metody slouží spíše k nalezení nedostatků (trhliny, vměstky atd.) v konkrétním spoji. Jelikož je naším cílem charakterizovat spíše metodu pájení zaměříme se na metody destruktivní. V první řadě se jedná o prozkoumání pájeného spoje z hlediska struktury a chemického složení viz výše.

V této kapitole se ovšem věnuji určení pevnosti spoje. Cílem každého pájeného spoje je zejména vytvořit strukturu schopnou splnit požadavky provozu [18]. Velké množství těchto požadavků ve strojírenské praxi zahrnuje pevnost spoje. Cílem je zajistit, aby spoj nebyl nejslabším místem tělesa či popřípadě aby toto bylo vykompenzováno vhodnou konstrukcí a dimenzováním spoje.

Nejpoužívanější testy pevnosti pájeného spoje mezi keramikou a kovem jsou zkoušky ohybem. Jedná se zejména o třibodový a čtyřbodový test ohybu (viz. obrázek 2.3) Při testování tří bodovým ohybem však naměří větší pevnost než čtyřbodový ohyb. Jelikož je pod kritickým napětím větší část testované součásti je pravděpodobnost lomu výrazně vyšší. Proto je nutné poznamenat, jestli byl při testování použit třibodový či čtyř bodový ohyb. Dále geometrie testovaného vzorku hraje při testech ohybem zásadní vliv, jelikož průběh napětí je touto geometrií určen. Z těchto dvou důvodů je složité aplikovat výsledky na jiné vzorky. [7]

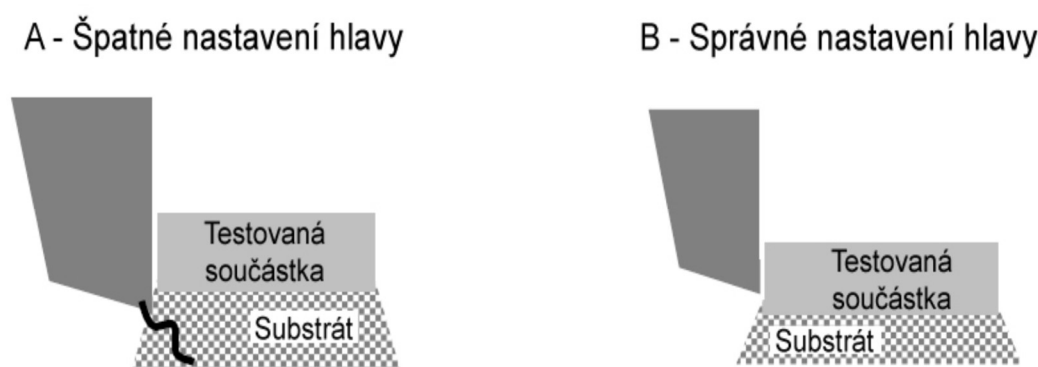


Obrázek 2.3 zobrazující průběh napětí a momentů při zkouškách ohybem [20]

Dále je možné vyhodnocovat pevnost spojů pomocí testu stříhem. Tento test patří k velmi používaným pro spoje, kde jsou požadována nízká provozní napětí, ale od spoje se vyžadují jiné kvality, tedy v elektronice. Ze strojírenského hlediska je zde ovšem porovnávání výsledků též značně závislé na geometrii. [7]

Zkouška stříhem dle ČSN EN 62137-1 definována jako zkouška pevnosti ve smyku je metoda osvědčená pro zjišťování pevnosti spoje ovšem má omezení týkající se maximální velikosti pájené plochy  $10\text{mm}^2$ . Princip zkoušky spočívá ve vyvolání tlaku na bok součástky připájené na základní substrát a zjištění jaké napětí je potřebné k odtržení součástky.

U této zkoušky je zásadní dbát na nastavení střížné hlavy tak aby co největší plochou tlačila do připájené součástky, ale zároveň nedrhla o substrát. Princip zkoušky a nastavení hlavy vidíme na obrázku 2.4. [19]



Obrázek 2.4 zobrazující správné nastavení hlavy a princip této zkoušky. [21]

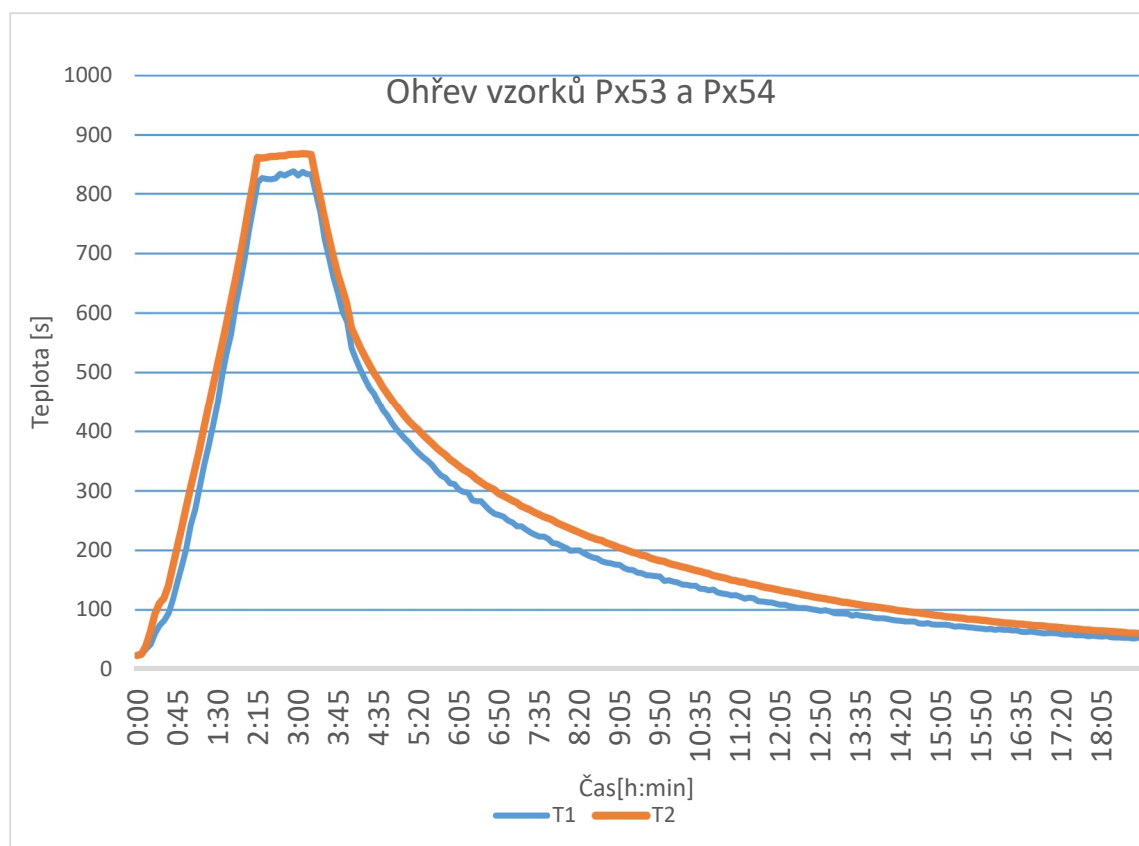
Tahová zkouška, která je tak často používána u kovových materiálů není u kovo-keramických kovů používána. Keramika vykazuje nízkou odolnost vůči tahovým napětím, proto je pravděpodobné, že dojde k porušení keramiky před samotného porušením spoje. Navíc je při trhací zkoušce problém s upnutím keramického substrátu. [7]

Druhou částí experimentů v této práci se věnujeme návrhu upravení tahové zkoušky pro snadné a porovnatelné použití pro kovo-keramické spoje.

### 3 Experimenty

#### 3.1 Příprava vzorků

První sada vzorků k pozorování struktury byla umístěna do pece s inertní argonovou ochranou atmosférou za průběhu teplot znázorněném na obrázku 3.1. Přičemž sonda T1 je uprostřed pece, zatímco sonda T2 je u topného tělesa.

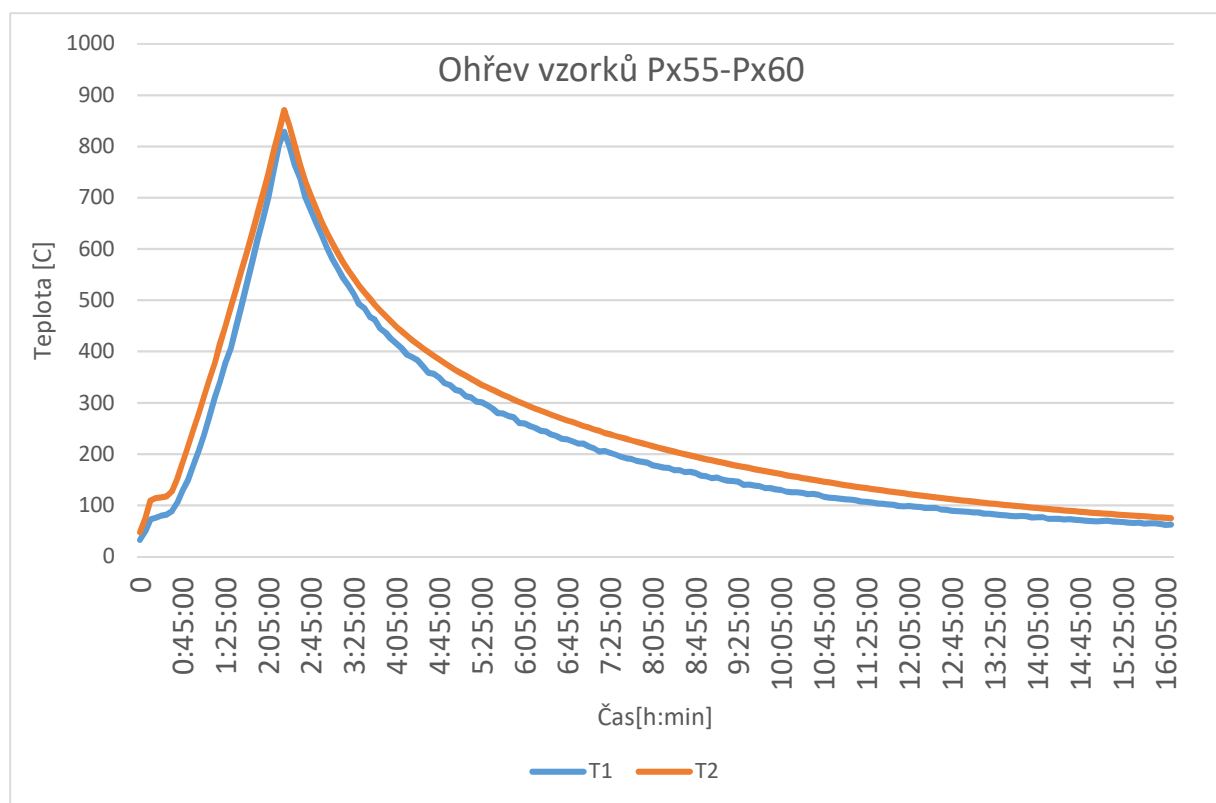


Obrázek 3.1 zobrazující průběh pájení vzorku Px53 a Px54.

Ohřev probíhal lineárně po dosažení dané teploty 800 °C následovala výdrž 1 hodinu a následné ochlazování v peci.

Vzorky Px53 a Px54 obsahují oba stejnou pájku Incusil ABA směrodatný rozdíl mezi nimi je přítomnost chromového povlaku naneseného na keramický substrát. Teplota byla volena vzhledem k možnostem pece a k literárně doporučeným teplotám pro aktivaci titanu a s technologickým postupem používání Incusilu.

Druhá sada vzorků určených ke zkoumání struktury měla projít stejným procesem ovšem jak je zřejmé z obrázku 3.2 krátce po dosažení cílené teploty došlo k poruše pece což vedlo k odstavení topného tělesa.



Obrázek 3.2 zobrazující průběh pájení řady vzorků Px55-Px60.

Seznam momentálně připravených vzorků vidíme v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 zobrazující připravené vzorky.

Vzorek	Obsah	Vzorek	Obsah
Px53	Incusil ABA	Px54	Incusil ABA + Chrom
Px55	SAF+Chrom	Px56	SAF
Px57	SAF +BOX+Chrom	Px58	SAF+BOX

Jak je z tabulky zřejmé hlavními pojíci prostředky jsou Incusil ABA a SAF tedy zástupce pájky s aktivním prvkem a zástupce pájky bez aktivního prvku.

Pro experimenty tahových zkoušek byla připravena série vzorků spojením na 950°C po dobu 2 hodin Testované vzorky jsou v tabulce 3.2.

Tabulka 3.2 zobrazující vzorky připravené na tahovou zkoušku

Vzorek	Obsah	Vzorek	Obsah
Px91	SAF+chrom	Px92	SAF+chrom
Px96	Incusil ABA	Px97	Incusil ABA
Px98	Incusil ABA+chrom	Px94	Incusil ABA+chrom

## 3.2 Komerční Ag-Cu-Zn pájka (SAF)

### 3.2.1 Analýza pájky SAF

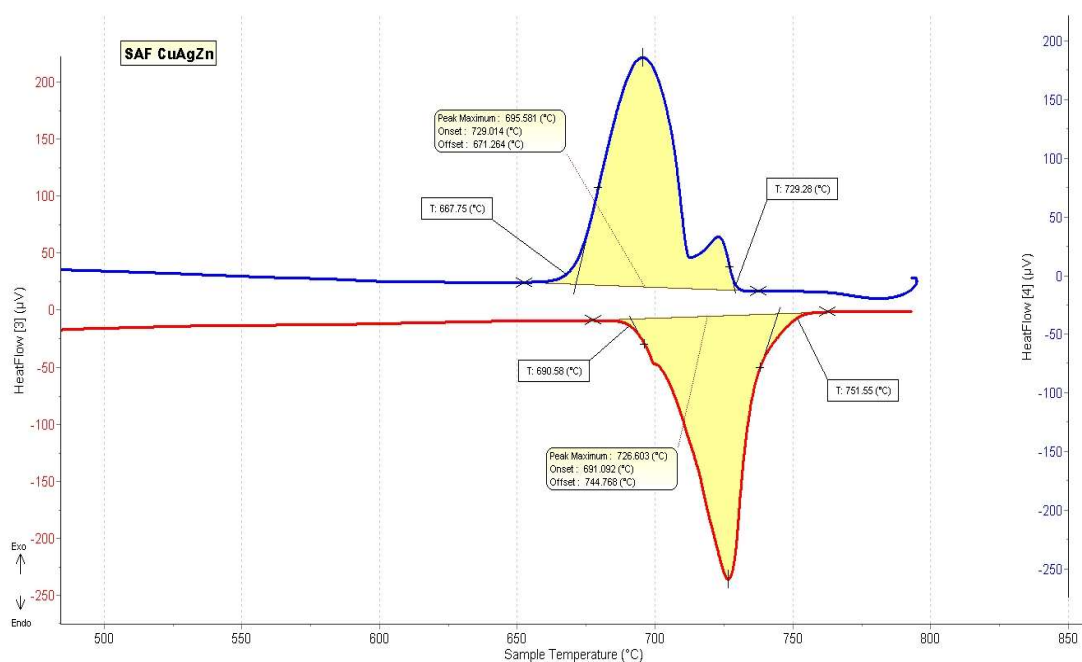
Nejdříve jsme pájku **podrobili** termické analýze pro upřesnění teplot solidu a likvidu.

\*Vzhledem k absenci kalibrace stroje není vhodné z následujících termických křivek odečítat přesné energetické výkyvy ovšem to ani není cílem. Z křivek je zřejmá přítomnost těchto výkyvů v závislosti na teplotě a také jejich přibližná poměrná velikost.

SAF je pájka obsahující měď, stříbro a zinek, používána převážně ve zlatnictví. Její složení jsme zjistili pomocí metody EDS a je zaneseno do tabulky 3.3 Průběh termických křivek ohřevu této pájky můžeme vidět na obrázku 3.3.

Tabulka 3.3 zobrazující chemické složení použité SAF pájky.

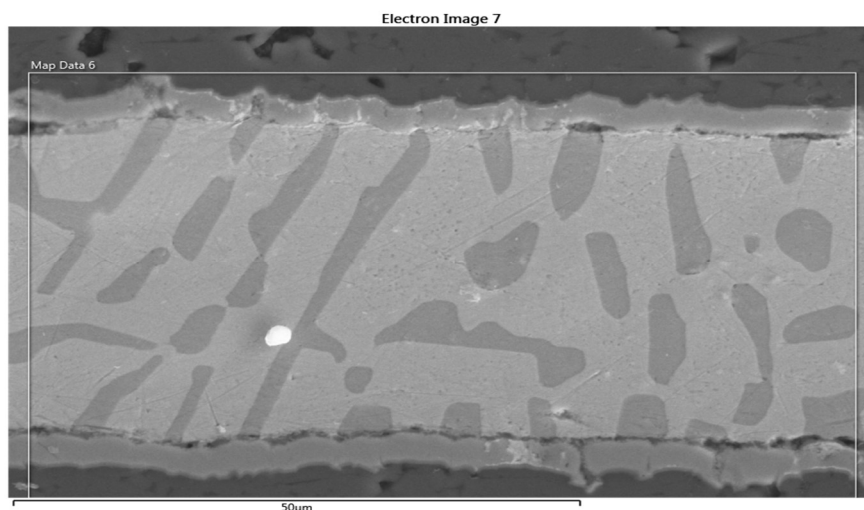
Stříbro	Měď	Zinek
58,4hm. %	30,4hm %	11.2hm %



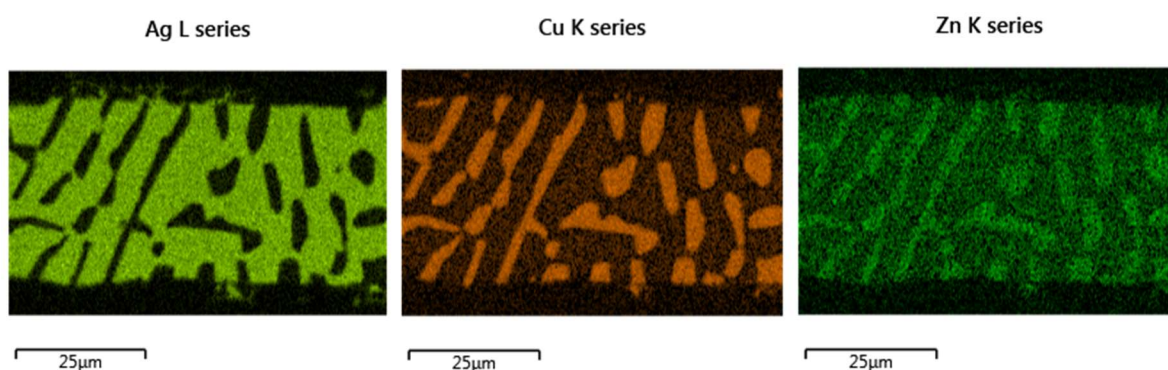
Obrázek 3.3 zobrazující křivku roztavení a ohřevu pájky SAF s vyznačenými podstatnými teplotami.

Křivka tavení (červená) zobrazuje drobný endotermický pík na teplotě 700°C. Hlavní tavení probíhá v oblasti píku s maximem na 726°C. Je pravděpodobné že tavení eutektika a krystalů primárního tuhého roztoku probíhalo prakticky společně a tavení bylo kompletně dokončeno v intervalu 730°C až 750°C. Křivka ochlazování (modrá) vykazuje rozdělení menšího píku se začátkem krystalizace na 729°C (likvidus) a masivní objem materiálu krystalizuje pod velkým

píkem s maximem na 695°C. Zde můžeme usuzovat že první pík odpovídá primárním krystalům tuhého roztoku a hlavní pík odpovídá tuhnutí eutektika, toto tvrzení je podloženo i strukturou výbrusu (viz. obrázek 3.4). Z porovnání píků vyplývá že se jedná o pájku blízkou eutektickému složení.



Obrázek 3.4 znázorňuje výbrus pájky SAF se zaměřením na strukturu pájky samotné. Vzorek Px57.



Obrázek 3.5

Obrázek 3.6

Obrázek 3.7

Pokud se zaměříme na tělo pájky (hlavní objem) vidíme že se zde nachází 3 prvky jedná se o stříbro, měď a zinek, což odpovídá chemickému složení pájky. Pokud se podíváme na obrázek 3.6 a obrázek 3.7 že primární krystaly jsou tuhý roztok na bázi mědi se zvýšeným obsahem zinku. Matrice je pravděpodobně tvořena eutektikem.

### 3.2.2 Pájení pomocí neaktivní pájky SAF

Na vzorku Px56 je možné vidět důsledek špatné smáčivosti neaktivní pájky. Demonstrativně použita běžná SAF bez aktivního prvku či jiné podpory vytvoření spoje (např. tavidla), z



obrázku 3.8 je zřejmé že došlo k roztavení pájky, avšak jakákoliv reakce s keramikou chybí (viz. Obrázek 3.9).



Obrázek 3.8 zobrazující pájku po pájení. Vzorek Px56



Obrázek 3.9 zobrazují pájenou plochu keramiky. Vzorek

Přidáním tavidla (vzorek Px58) se při tomto procesu téměř nic nezměnilo. Jako tavidlo byl použit Borax, jehož funkce byla odstraňování oxidů z povrchu kovu a zajištění kontaktu mezi čistým kovem a keramikou. Jediným výsledkem však bylo zčernání keramiky v místě kontaktu s pájkou (viz. obrázek 3.11).

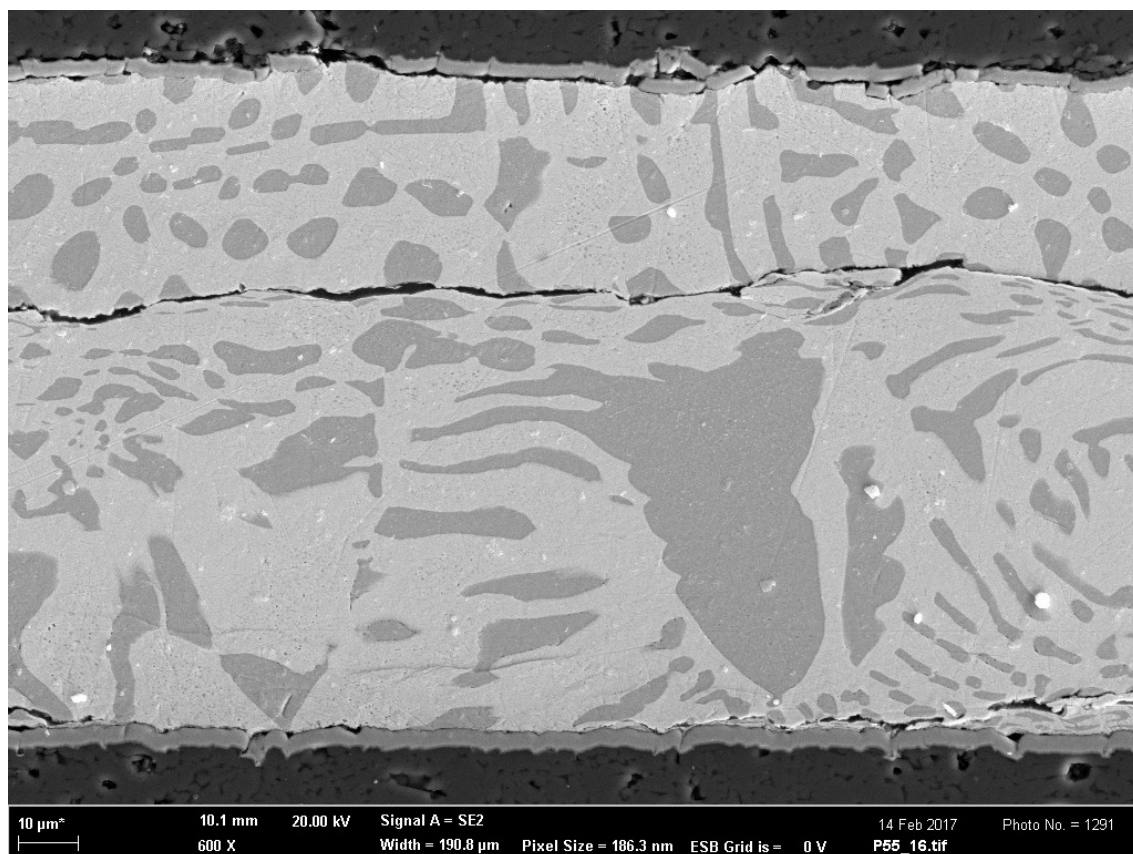


Obrázek 3.10 zobrazující pájku po pájení. Vzorek Px58.



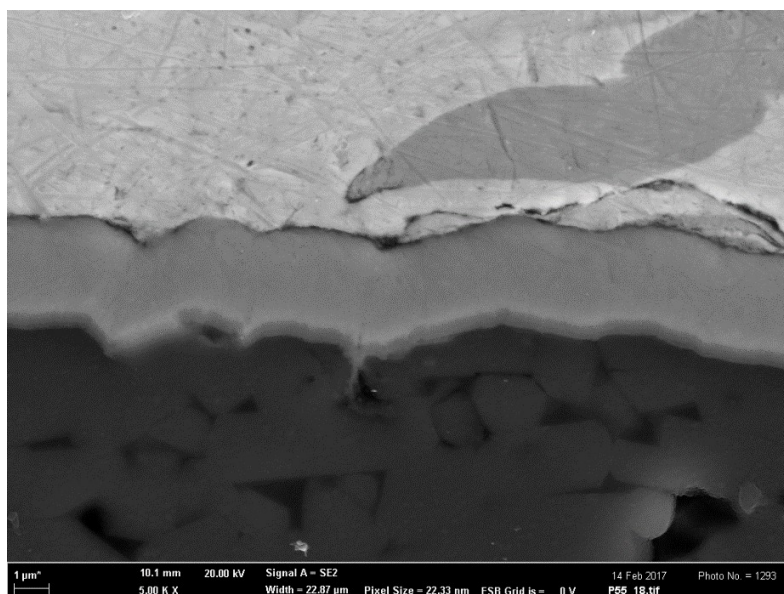
Obrázek 3.11 zobrazují pájenou plochu keramiky. Vzorek Px58

Při použití neaktivní pájky SAF na povrch pokovený chromem (vzorek Px55) došlo ke spojení keramik, jak vidíme na obrázku 3.12, nicméně pevnost byla jen o stupeň vyšší než pevnost manipulační. Je potřeba mít na paměti průběh pájení způsobený vadou pece (viz obrázek 3.2).



Obrázek 3.12 zobrazující spoj pokovených keramik na vzorku Px55.

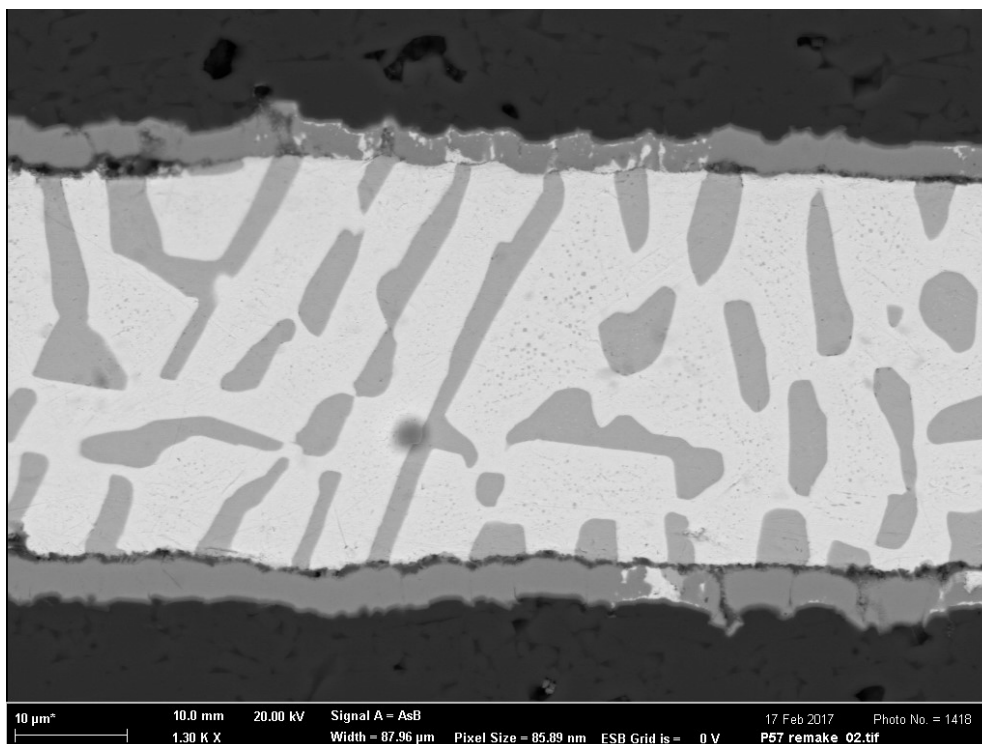
Jak je z obrázku 3.12 zjevné kromě margiální trhliny uprostřed je množství malých trhlín na rozhraní pájka-pokovení. Toto zapříčinilo odtrhnutí pájky od keramického substrátu po focení a rozpad vzorku. Detail trhlín je možné vidět na obrázku 3.13.



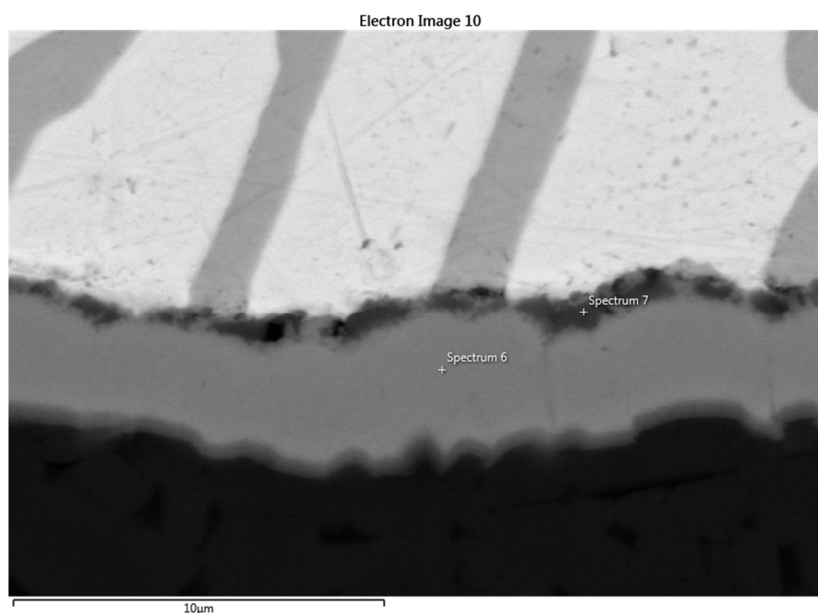
Obrázek 3.13 zobrazující nedokonalý vznik reakční vrstvy mezi pokovením a pájkou. Vzorek Px55.



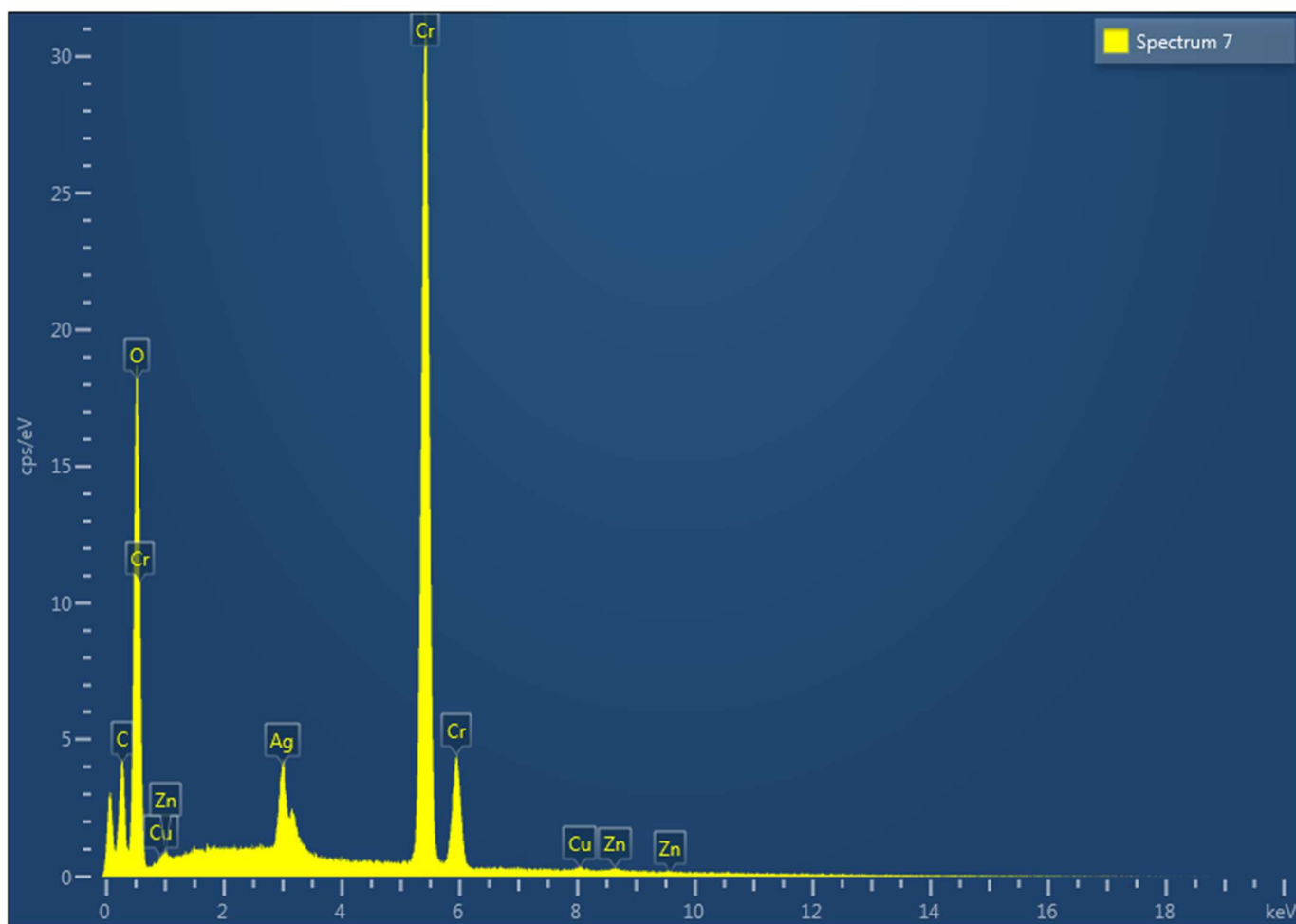
Při použití neaktivní pájky SAF na povrch pokovený chromem s přidavkem tavidla (borax), nám vznikl strukturně zajímavý spoj, který nám zároveň značí použitelnost boraxu při tomto procesu (viz závěr/diskuze) Vzorek Px57 můžeme vidět na obrázku 3.14



Obrázek 3.14 zobrazující oba protilehlé substráty spojené keramikou. Vzorek Px57.



Obrázek 3.15 zobrazující rozsáhlou vrstvu oxidů. Vzorek Px57



Obrázek 3.16 Spectrum 7 zobrazující chem. složení vrstvy. Vzorek Px57.

Na okrajích je vrstva oxidů, vytvořená díky tavidlu, která zřejmě pomohla k vytvoření tohoto spoje. Rozložení této vrstvy však není po okrajích vzorku konstantní, jak vidíme na obrázku 3.15, kde je také znázorněno místo chemické analýzy znázorněné na obrázku 3.16.

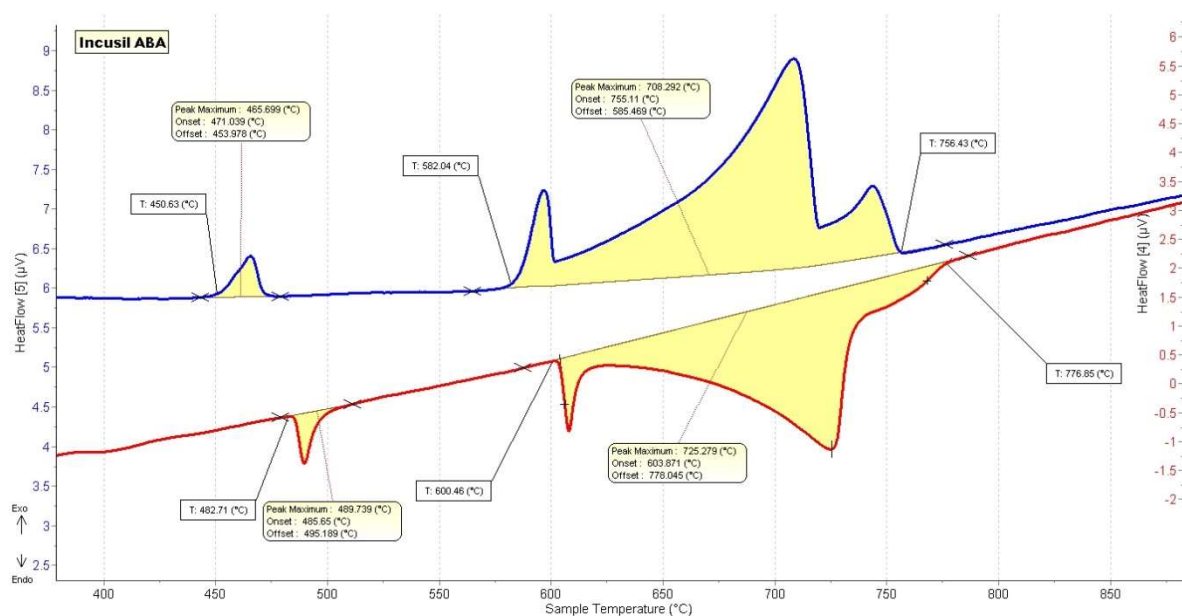
### 3.3 Komerční pájka Incusil ABA

#### 3.3.1 Analýza pájky Incusil ABA

Nyní zaměříme pozornost na zástupce aktivní pájky, Incusil ABA jejíž chemické ložení je v tabulce 3.4.

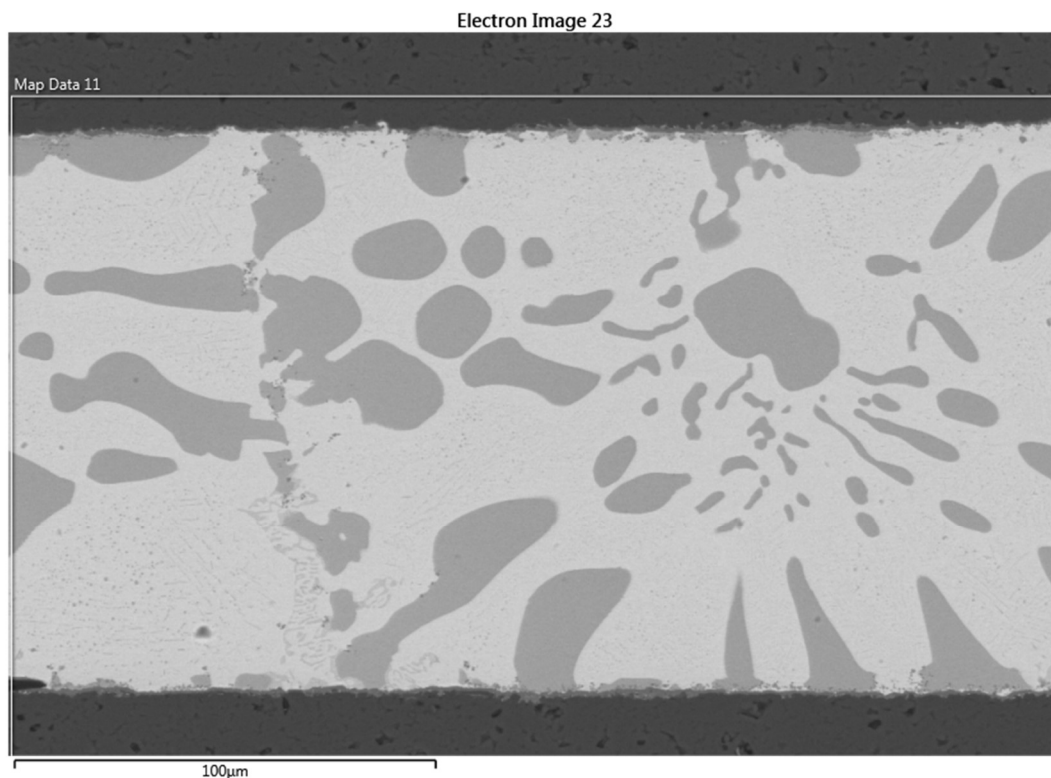
Tabulka 3.4 zobrazující chemické složení Incusilu

Ag	Cu	In	Ti
59,0	27,25	12,5	1,25



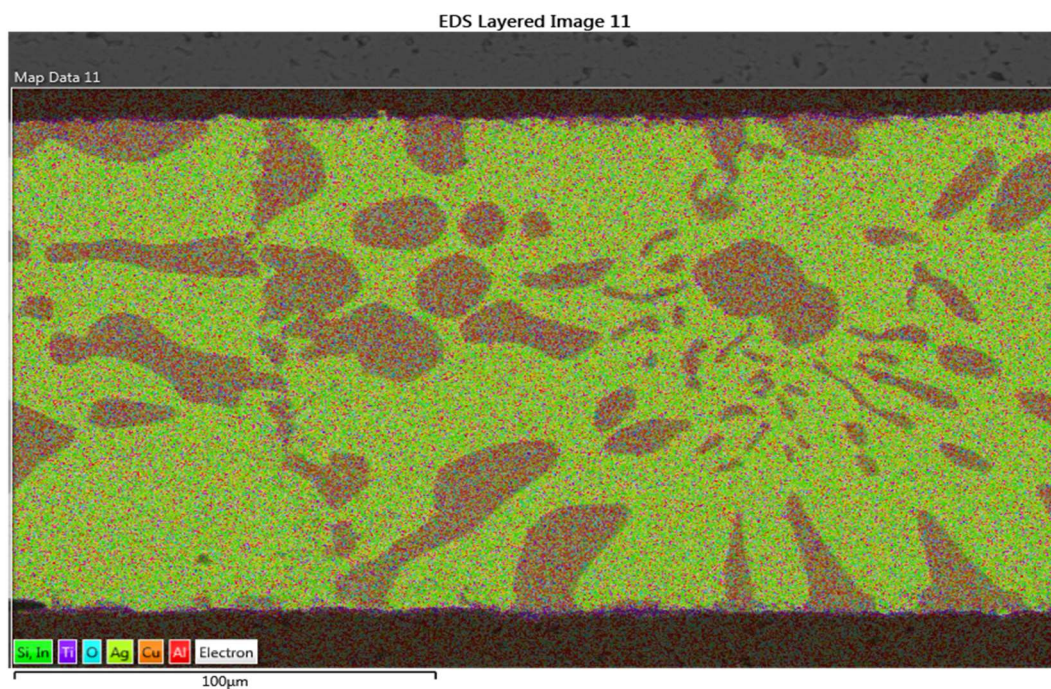
Obrázek 3.17 zobrazující popsané kalorimetrické křivky ohřevu a chlazení pájky Incusil ABA.

Při ohřevu (viz. obrázek 3.17) je na křivce (červená) pozorovatelný malý pík s maximem na teplotě 490°C, zřejmě se jedná o rozpuštění sekundární fáze. Podobný pík začíná i na teplotě 600°C, tento volně přechází v margiální pík který dosahuje maxima při teplotě 725°C zde se jedná zřejmě o roztavení eutektika, z velikosti tohoto píku lze určit že se pohybujeme blízko eutektického bodu. Následuje malý podlouhlý pík což naznačuje rozpouštění primárních procesů. Proces končí při 780°C.



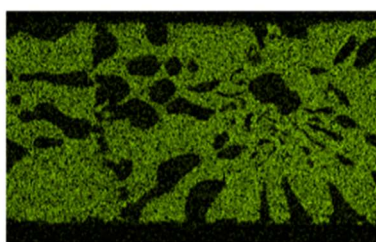
Obrázek 3.18 zobrazující strukturu aktivní komerční pájky Incusil ABA. Vzorek Px53.





Obrázek 3.19 Mapa chemického složení vzorku Px53 se zaměřením na tělo pájky.

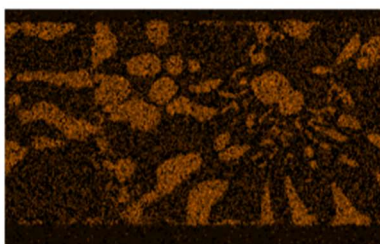
Ag L series



100µm

Obrázek 3.20

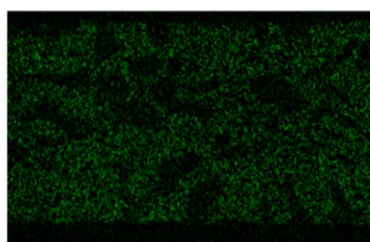
Cu K series



100µm

Obrázek 3.22

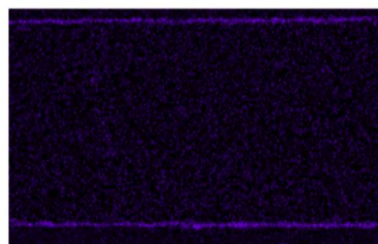
In L series



100µm

Obrázek 3.21

Ti K series



100µm

Obrázek 3.23

Pokud naše poznatky z termické analýzy porovnáme se strukturou výbrusu, z obrázku 3.20 a obrázku 3.21 vidíme že, ve struktuře dominuje eutektikum se zvýšeným obsahem india. Primární krystaly vznikají na bázi mědi (obrázek 3.22). Dále je možné na obrázku 3.19 vidět výskyt titanu ve formě precipitátů. Je zřejmé, že titan se ve velkém množství hromadí na rozhraní keramiky a pájky.

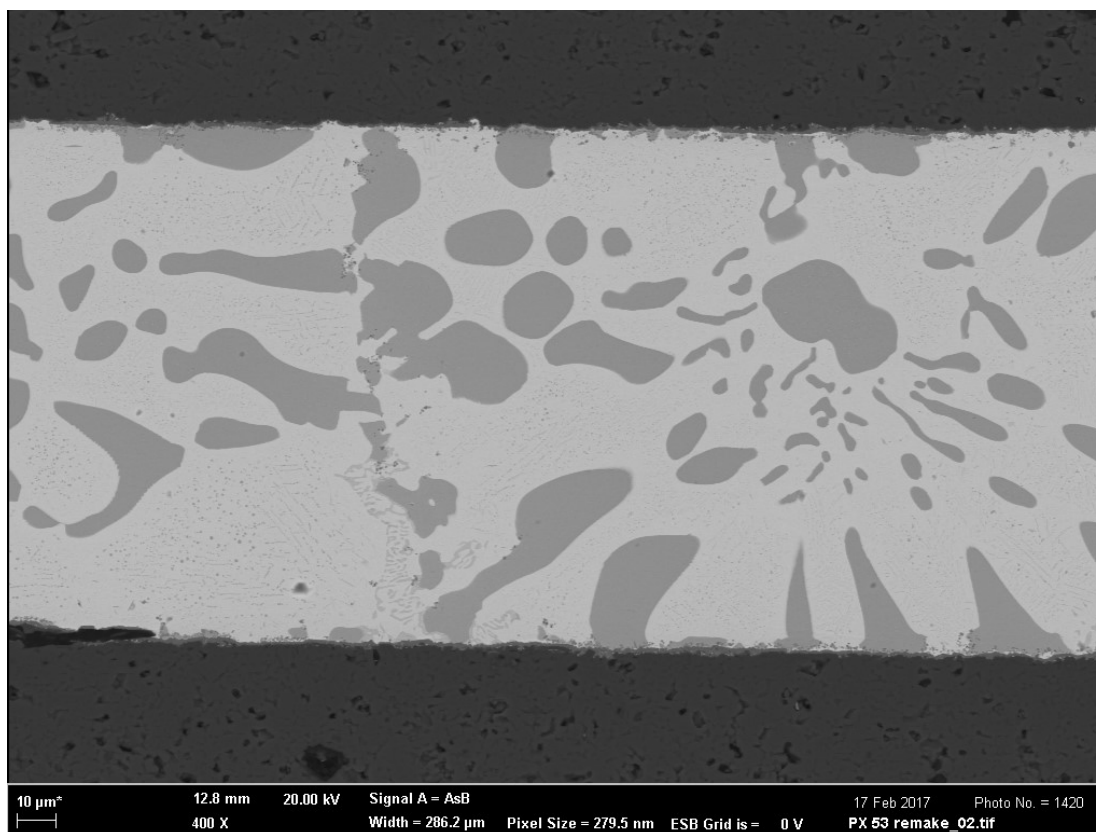
### 3.3.2 Pájení pomocí aktivní pájky Incusil ABA

Nyní se blíže zaměříme na rozhraní mezi keramikou a kovem které je na spoji nejdůležitější částí. Zde se projeví princip nesmáčivosti či smáčivosti a vrstvy aktivního pájení. Při použití aktivní pájky Incusil ABA vznikl spoj již při použití pájky samotné, jak vidíme na vzorku Px53 (viz. obrázek 3.24). Pohled elektronovým mikroskopem vidíme na obrázku 3.25.



Obrázek 3.24 aktivní pájka a keramika bez jakéhokoliv přidaného materiálu. Vzorek Px53.

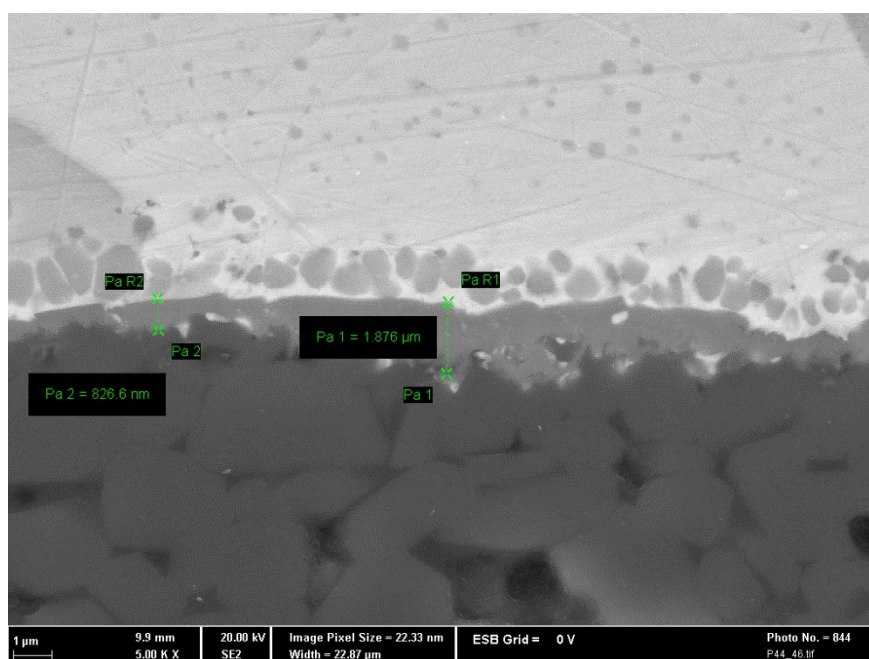




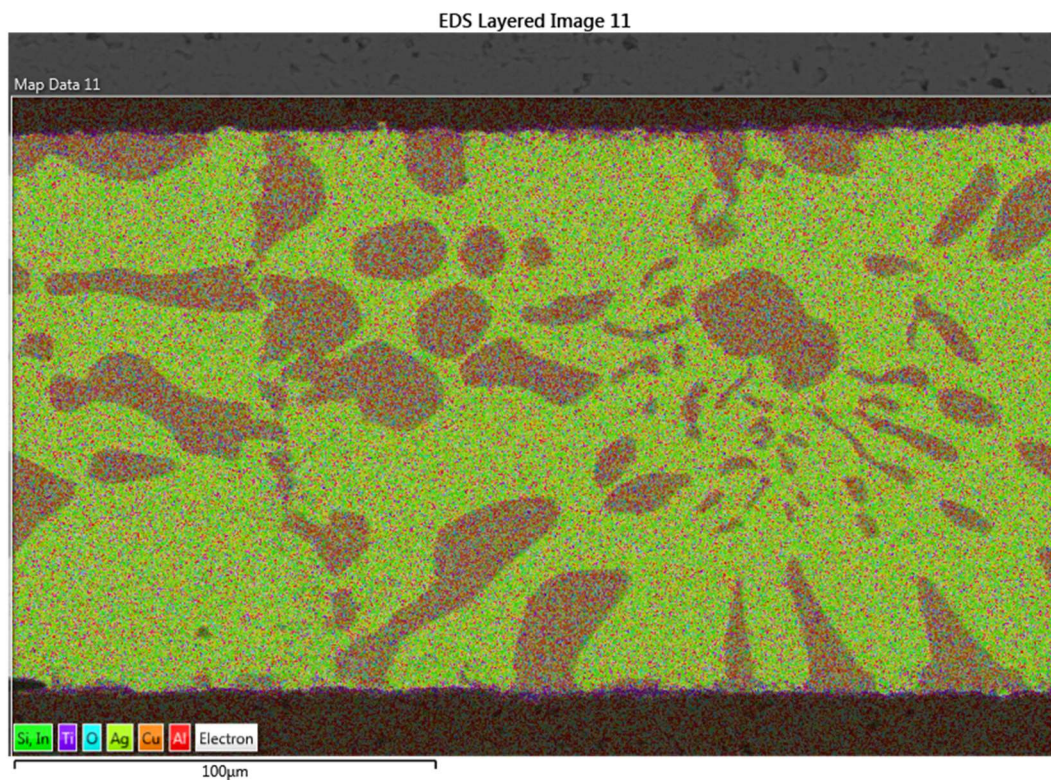
Obrázek 3.25 bližší pohled na spoj realizovaný Incusilem ABA pomocí elektronového mikroskopu. Vzorek Px53.

Při zaměření se blíže na reakční vrstvu (obrázek 3.26) můžeme vidět, že vrstva je celistvá

bez prasklin. Dále můžeme pozorovat malé částice. Dle rozložení prvků ve vzorku zjištěné pomocí metody EDS (obrázek 3.27 a obrázek 3.28) můžeme usoudit, že se jedná o precipitáty titanu

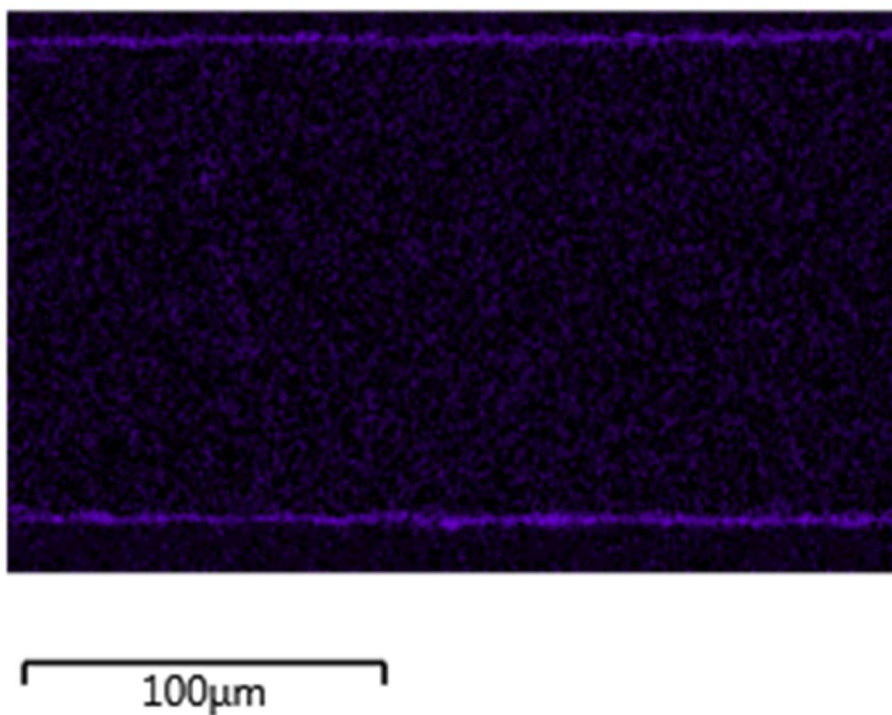


Obrázek 3.26 detail vzorek Px53 s vyznačením tloušťky reakční vrstvy.



Obrázek 3.27 zobrazující rozložení prvků na spoji Px53.

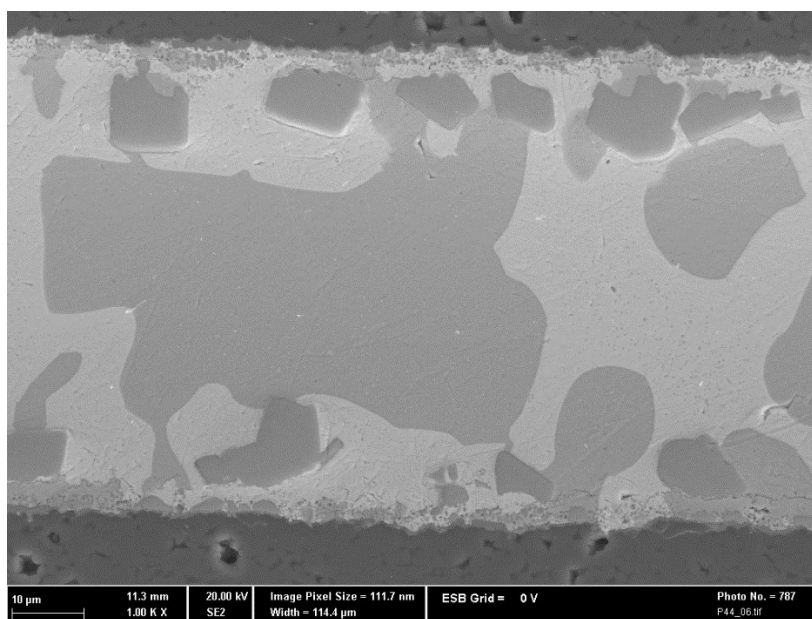
## Ti K series



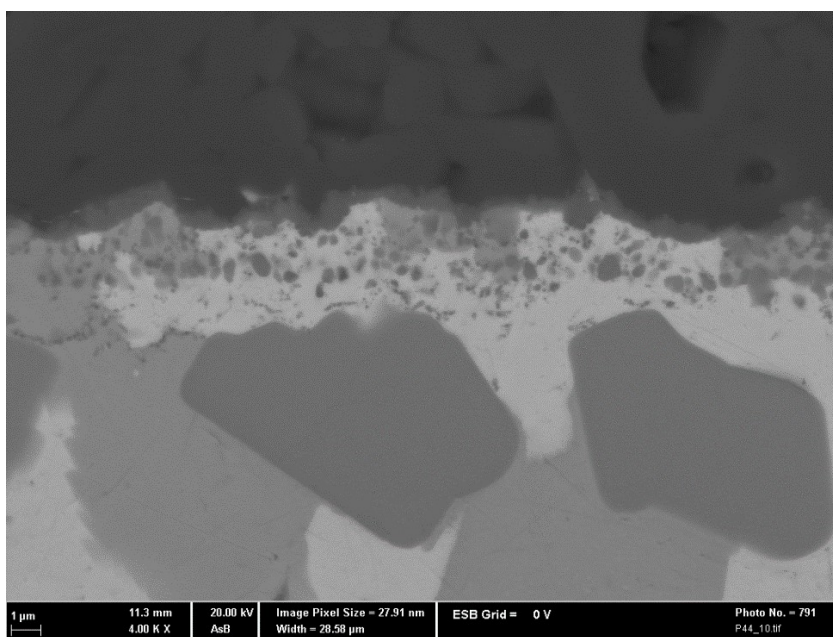
Obrázek 3.28 zobrazující zvýšení koncentrace titanu na rozhraní keramika pájka. Vzorek Px53.



Při použití aktivní pájky Incusil ABA na keramiku pokovenou vrstvou chromu můžeme vidět promísení vrstvy titanu koncentrovaného na okraji pájky a chromu což vedlo k rozpadu souvislé chromové vrstvy viz. obrázek 3.29 a lépe na detailu (obrázek 3.30). Po prozkoumání chemického složení útvaru (viz. obrázek 3.31) jsme zjistili metodou EDS chemické složení útvaru zobrazené na obrázku 3.32.

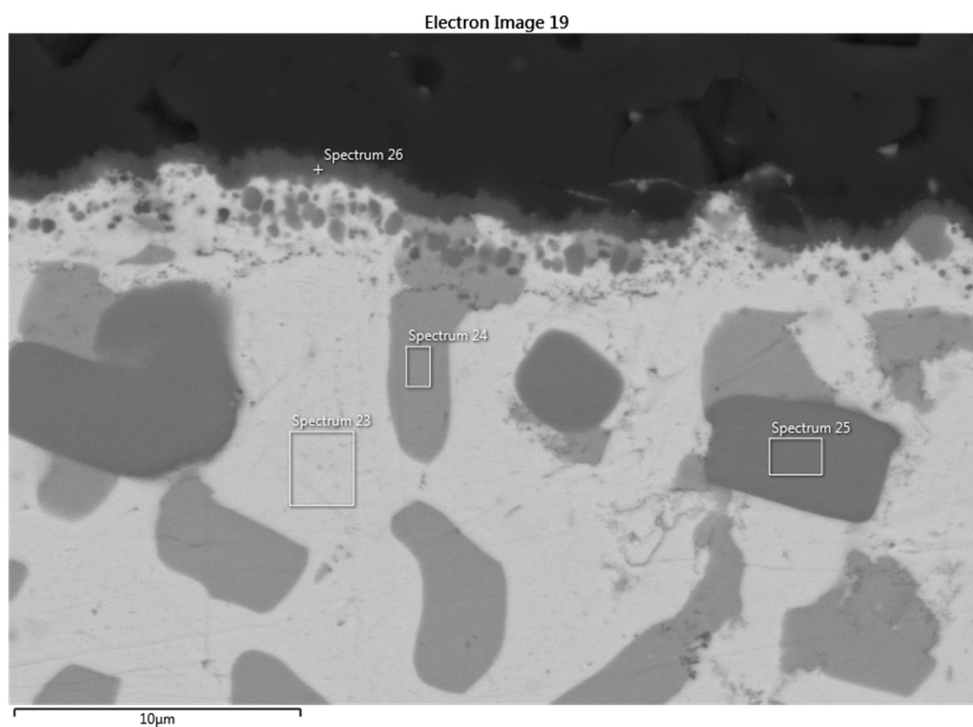


Obrázek 3.29 zobrazující reakci vrstvy chromu s aktivní pájkou. Vzorek Px54.

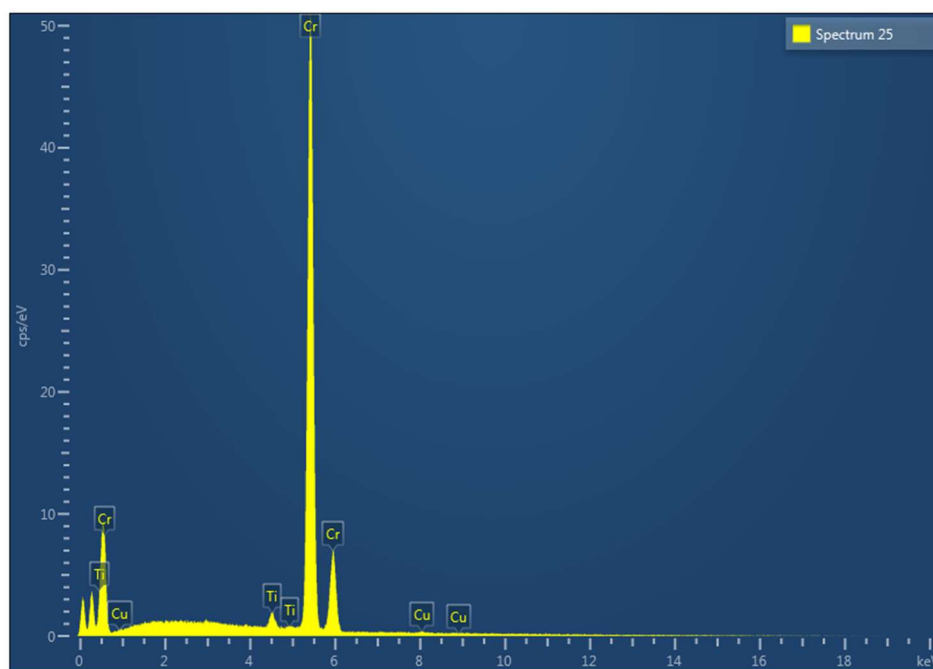


Obrázek 3.30 detail zobrazující útvary vzniklé na rozhraní aktivní pájka-pokovení. Vzorek Px54





Obrázek 3.31 zobrazující místo zjišťovaného chemického složení (spektrum 25). Vzorek Px54.



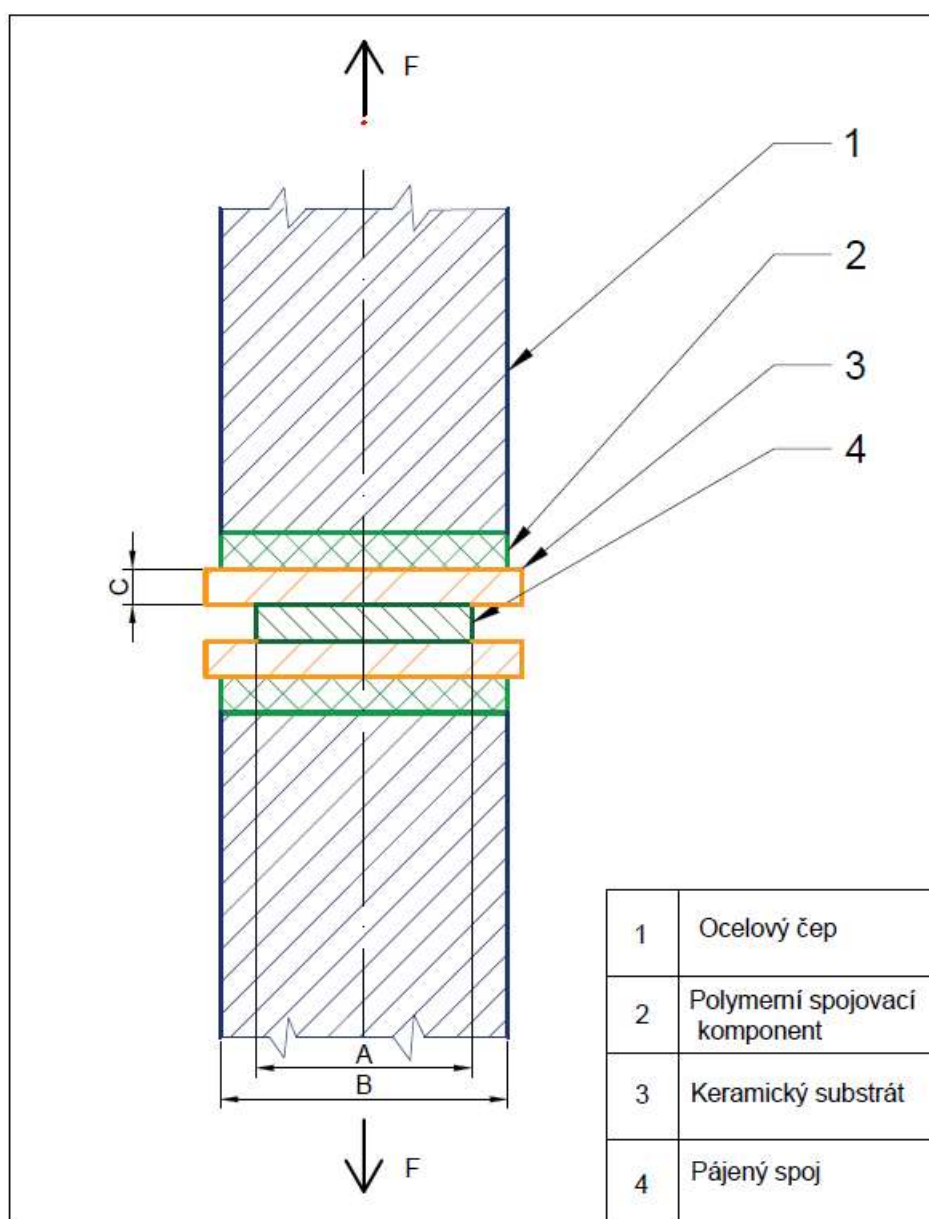
Obrázek 3.32 zobrazující rozložení prvků v oblasti 25 (viz. Obrázek 3.31).

Zde je vidět že útvar je téměř výhradně složen z chromu. Účinky, jaké toto má na pevnost a vlastnosti spoje stále nejsou zdokumentovány.

### 3.4 Tahová zkouška pro pájené spoje.

Vzhledem k odstavci pojednávajícím o hodnocení pevnosti pájených spojů typu keramika kov již víme, že je těžké v této oblasti najít zkoušku, která by poskytovala hodnoty srovnatelné napříč vzorky.

Z daného odstavce dále víme, že tahová zkouška se neprovádí z důvodů složitého uspořádání keramiky do tvaru vhodného pro tahovou zkoušku. Dalším a zásadnějším problémem je tendence keramiky prasknout dřív než spoj. Ze zkoušky ohybem je ovšem zřejmé že čím menší plocha keramiky je pod napětím tím menší je šance že dojde k lomu (viz rozdíl hodnot mezi trojbodovým a čtyřbodovým ohybem). Z těchto faktů vychází metoda, kterou je možné vidět na schématu (obrázku 3.33)



Obrázek 3.33 náčrt zobrazující tahem princip upravené zkoušky.

Z náčrtu je zjevné že se jedná o jednoduchou modifikaci běžné tahové zkoušky.

Jedná se o oboustranné připojení dvou pájených keramických destiček pomocí lepeného spoje k ocelovým čepům. Tvar ocelových čepů je již snadné navrhnout přesně pro potřeby trhačského stroje.

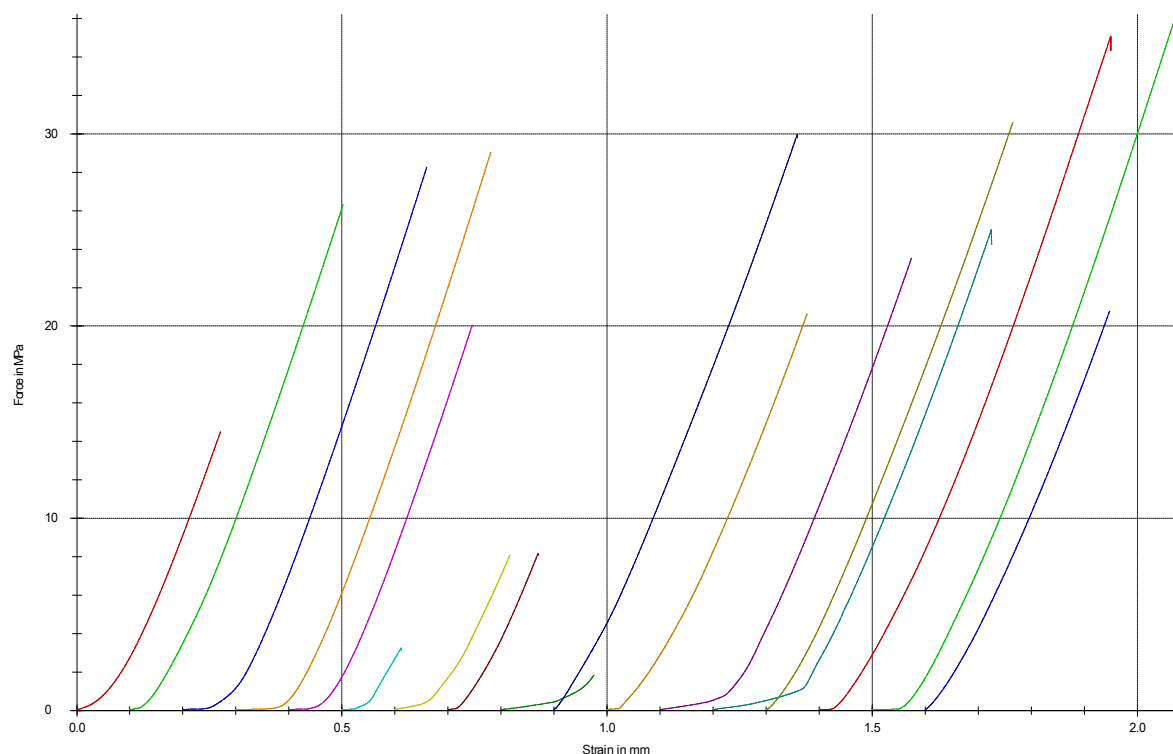
Pokud bude rozměr C (viz. obrázek 3.33) dostatečně malý sníží se tím šance, že k prasklině dojde v keramice neovlivněné spojem.

Ovšem nyní nám vzniká nový nejslabší člen a tím je polymerní spoj. Je potřeba aby tento spoj měl výdrž srovnatelnou se spojem pájeným. Pokud se tak nestane naměřená hodnota bude odpovídat spoji lepenému.

Testovali jsme dvě běžná epoxidová lepidla, jedno lepidlo chemicky aktivované a jedno lepidlo ve formě fólie určené přímo na spoje keramika kov. Výsledky jsou zaneseny do tabulky 3.5 a graficky zobrazeny v obrázku 3.34.

Tabulka 3.5 vypisující výsledky testů lepidel  $d_0=24,95\text{mm}$ .

Číslo vzorku	Typ vzorku	Fm N	Rm MPa
1	folie kov-keramika	7088,6	14,5
2	folie kov-keramika	12878,8	26,3
3	folie kov-keramika	13818,3	28,3
4	folie kov-keramika	14192,2	29,0
5	folie kov-keramika	9804,9	20,1
6	epoxid 1 kov-keramika	1590,5	3,3
7	epoxid 1 kov-keramika	3952,6	8,1
8	epoxid 1 kov-keramika	3991,6	8,2
9	epoxid 1 kov-keramika	897,9	1,8
10	Bison kov-kov	14660,4	30,0
11	Bison kov-keramika	10089,2	20,6
12	Bison kov-keramika	11507,4	23,5
13	Bison kov-keramika	12233,5	25,0
14	CEYS, kov-kov	14962,1	30,6
15	CEYS, kov-kov	17151,4	35,1
16	CEYS, kov-kov	17567,4	35,9
17	CEYS, kov-keramika	10158,6	20,8



Obrázek 3.34 zobrazující výsledky testů lepidel (viz. tabulka 3.5).

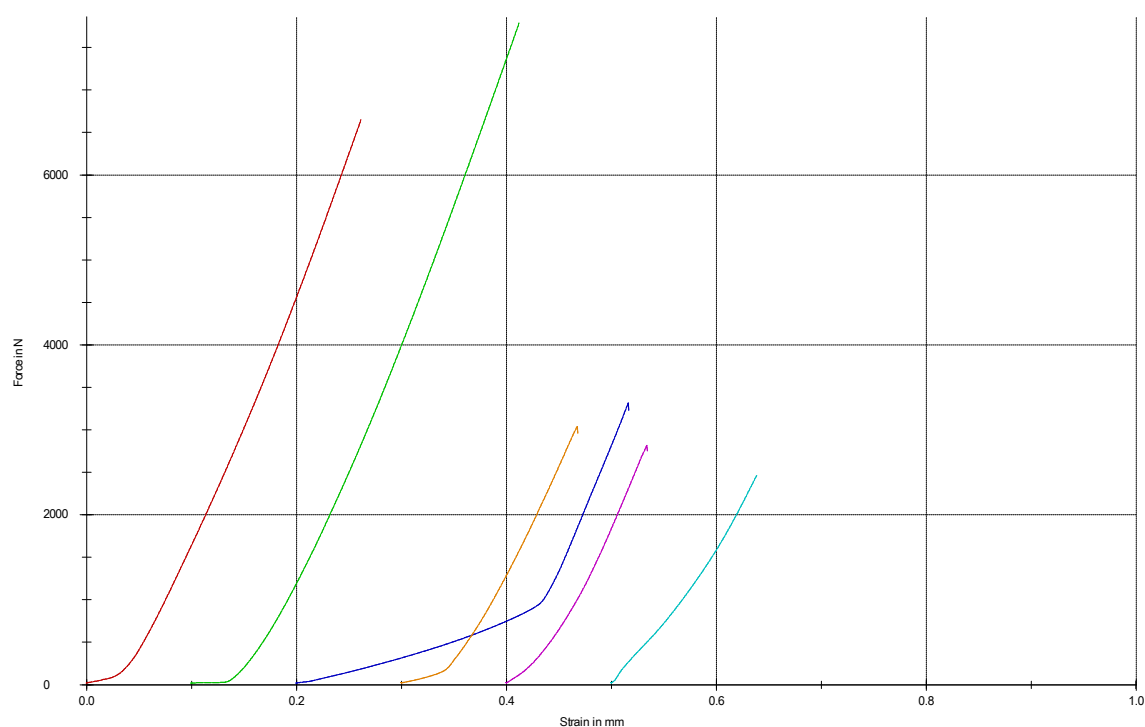
Na základě těchto výsledků jsme se rozhodli použít epoxidové lepidlo Ceys.

### 3.5 Výsledky tahové zkoušky

Po provedení tahové zkoušky jsme dostali jednoznačné výsledky pro spoj SAF-chrom ale výsledky pro další spoje jsou diskutovatelné. Síly potřebné k přetržení vzorků vidíme v tabulce 3.6, kde  $F_m$  je síla potřebná k přetržení vzorku a  $L_0$  je původní délka vzorku před začátkem zkoušky. Grafické znázornění výsledků pak vidíme na obrázku 3.35.

Tabulka 3.6 zobrazující výsledky tahových zkoušek pájených spojů.

Pořadí	Číslo vzorku	Popis vzorku	$L_0$ (mm)	$F_m$ (N)
1	Px91	Chrom+SAF	25,1	6649,0
2	Px92	Chrom+SAF	25,1	7786,3
3	Px96	Incusil ABA	25,0	3318,0
4	Px97	Incusil ABA	25,1	3039,4
5	Px98	Incusil ABA+Chrom	25,0	2815,5
6	Px94	Incusil ABA+Chrom	25,1	2460,9



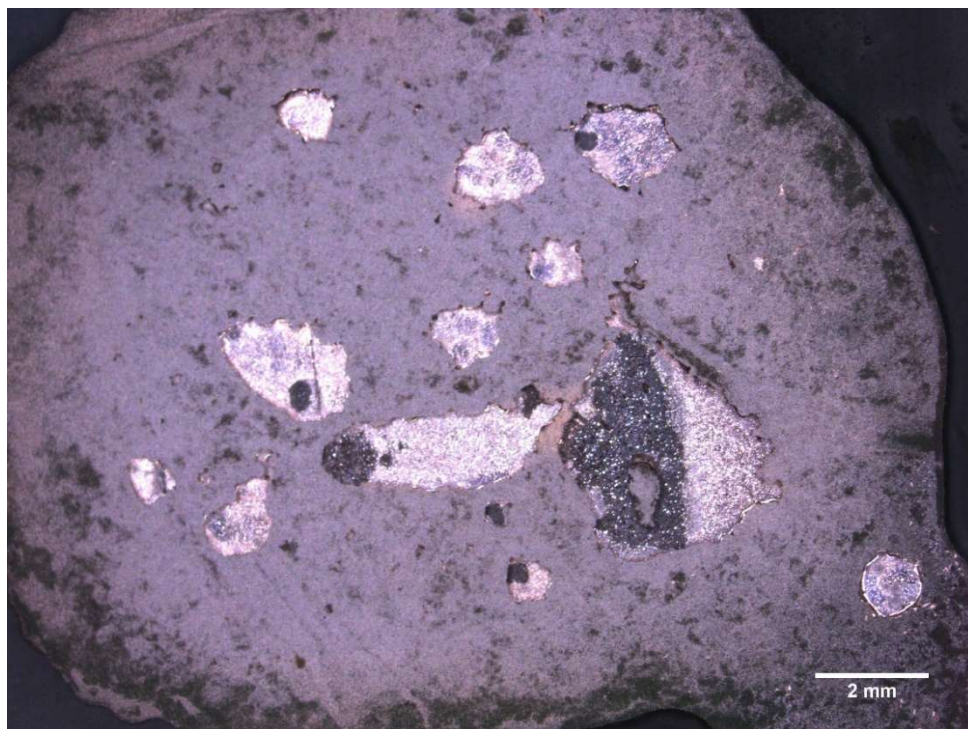
Obrázek 3.35 zobrazující průběh tahové zkoušky. Závislost Síly a prodloužení (pořadí viz. Tabulka 3.6).

U vzorků, kde byla pájena SAF na pokovený povrch můžeme určit maximální napětí jednoduše a efektivně jelikož k lomu došlo v pájce a obsah lomové plochy je jednoznačně čitelný. Lomové plochy pro spoje SAF s pokovenou keramikou vzorky vidíme na obrázcích 3.36 a 3.37.



Obrázek 3.36 zobrazující lomovou plochu vzorku Px91. S aproximované 210mm<sup>2</sup>.

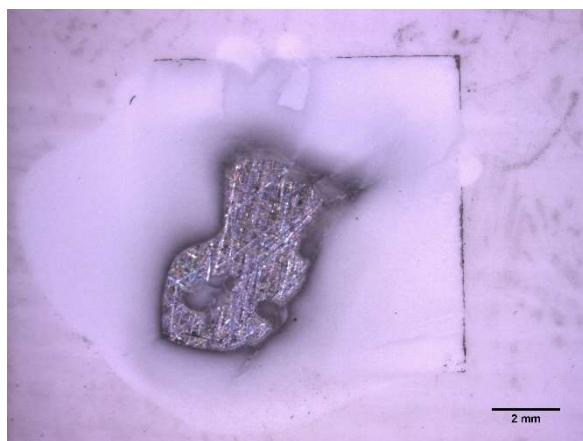




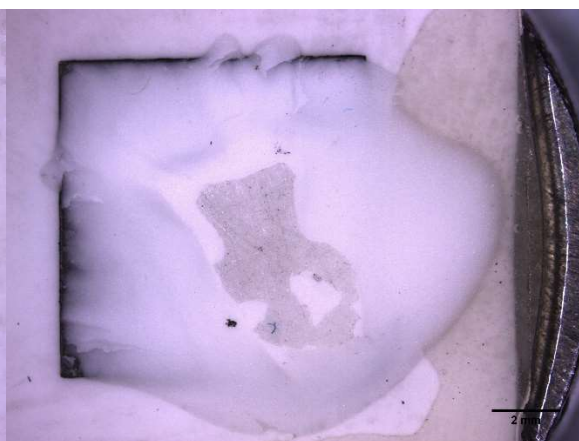
Obrázek 3.37 zobrazující lomovou plochu vzorku Px92. S aproximované 210mm<sup>2</sup>.

Po aproximaci S můžeme spočítat napětí dle  $\sigma = \frac{F}{S}$ . Poté je napětí přenesené pájkou ve vzorku  $\sigma_{Px91}=31,66$  Mpa a  $\sigma_{Px92}=237$  Mpa. Můžeme tedy poznamenat pevnost tohoto spoje minimálně 30 Mpa.

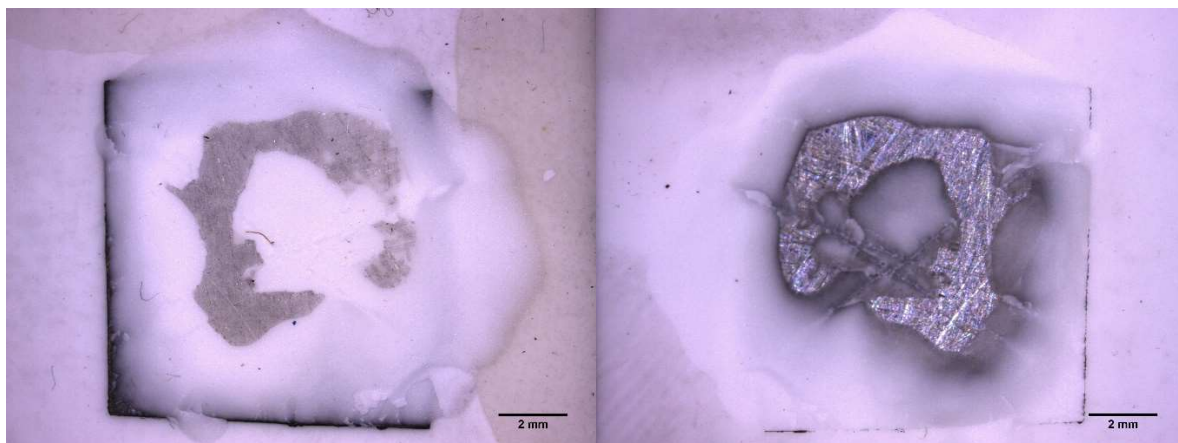
U spojů, kde byl použit Incusil došlo k vylomení keramiky. Toto znemožňuje určit maximální napětí pájky. Spoj Px 96 můžeme vidět na obrázcích 3.38 a 3.39, spoj Px 97 na obrázcích 3.40 a 3.41.



Obrázek 3.38 vytržená keramika. Vzorek Px96



Obrázek 3.39 keramika přichycená k pájce. Vzorek Px96.

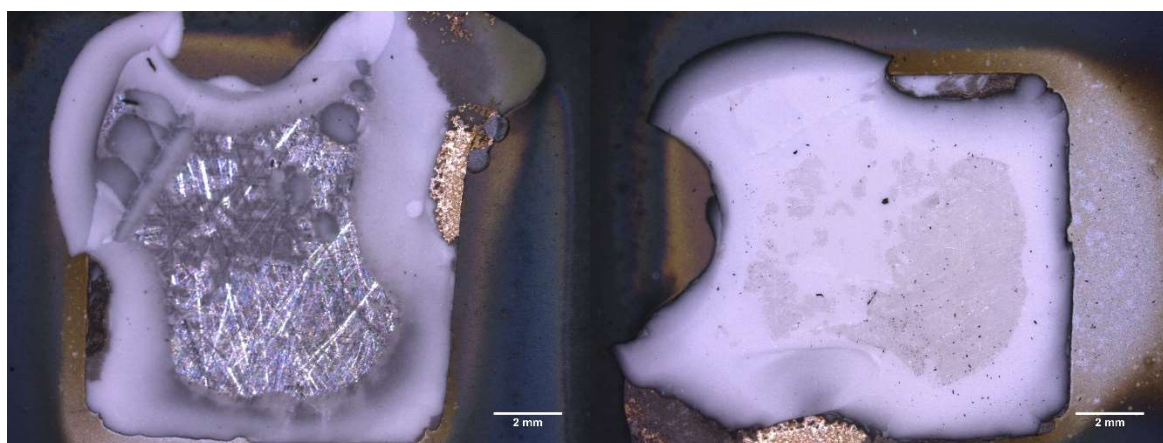


Obrázek 3.40 vytržená keramika. Vzorek Px97

Obrázek 3.41 keramika přichycená k pájce. Vzorek Px97.

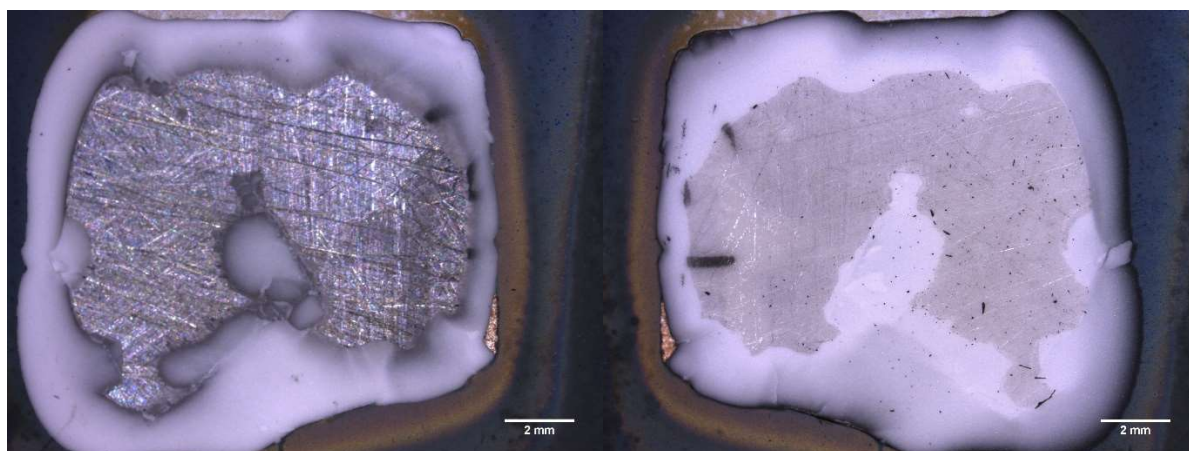
U spoje mezi pájkou Incusil a pokovenou keramikou došlo ke stejnému u obou dvou vzorků.

Lomové plochy spojů mezi Incusilem ABA a pokovenou keramikou vidíme na vzorku Px98 (obrázek 3.42, obrázek 3.43) a na vzorku Px94 (obrázek 3.44 a obrázek 3.45). Proč k jevu vytržení keramiky došlo je větší diskuze.



Obrázek 3.42 vytržená keramika. Vzorek Px98

Obrázek 3.43 keramika přichycená k pájce. Vzorek Px98.



Obrázek 3.44 vytržená keramika. Vzorek Px94.

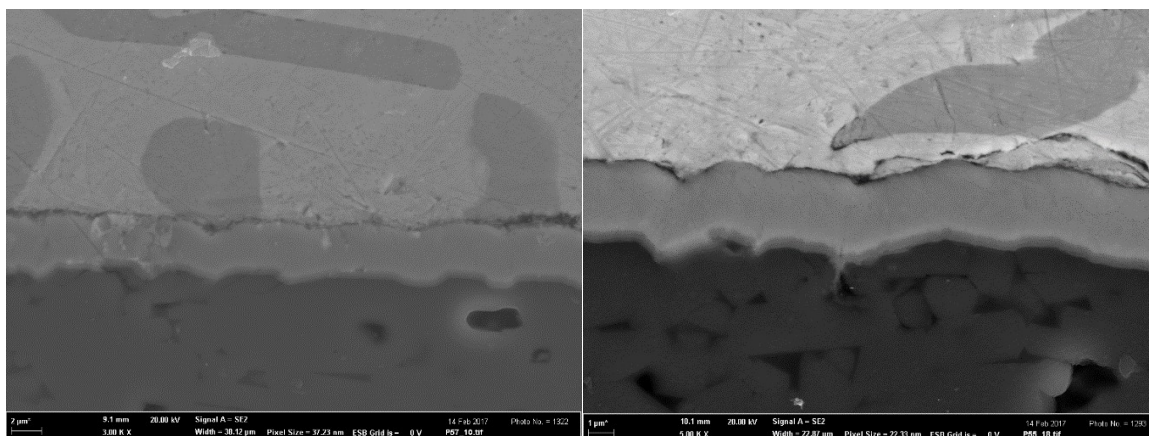
Obrázek 3.45 keramika přichycená k pájce. Vzorek Px94.



## 4 Diskuze

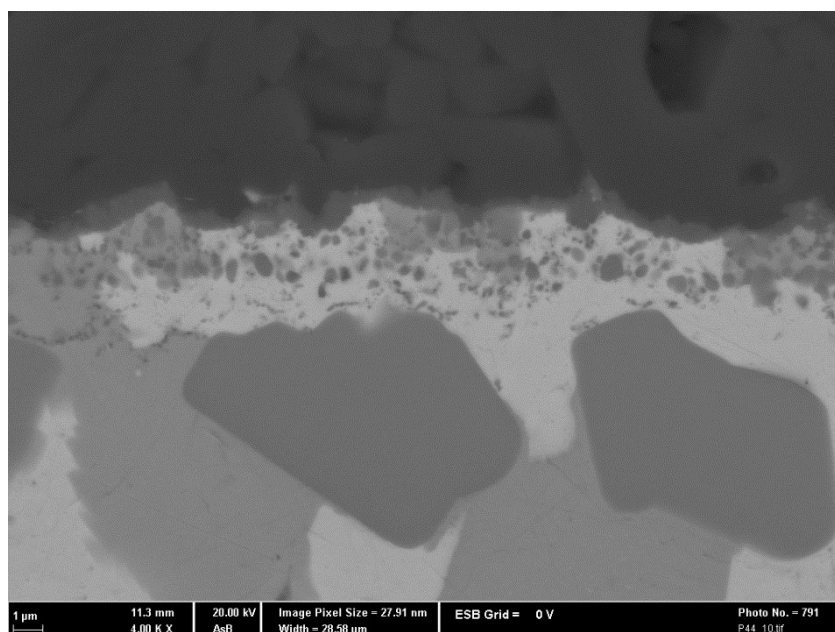
Během této bakalářské práce jsme hodnotili strukturu spojů pomocí dvou pájek v závislosti na přítomnosti chromu a tavidla. Dále jsme hodnotili strukturu reakčních vrstev vzniklých na rozhraní kov-keramika.

Jedním ze zajímavých výsledků byla schopnost chromu vytvořit aktivní spoj. Tento spoj sice nebyl vzhledem k poruše pece dostatečně pevný. To nám však ukázalo potenciál tavidla ve starších pecích s nedokonalou inertní atmosférou, kde, jak se ukázalo tavidlo odstraňováním oxidů z povrchu pájky urychluje vznik reakční vrstvy. Jak můžeme vidět na obrázcích 4.1 a 4.2 Pec bohužel neumožňovala přesné vyhodnocení atmosféry, aby bylo možné zjistit, do jaké čistoty atmosféry se vyplatí tavidlo přidávat. Nicméně určení čistoty pro použití bez tavidla by mohl být námět na další práci.



Obrázek 4.1 rozhraní SAF/chrom a použití tavidla. Vzorek Px57. Obrázek 4.2 rozhraní Saf/chrom bez tavidla. Vzorek Px58

Druhým zjištěným faktem byla reakce dvou aktivních prvků titanu a chromu, který vyústil v přesun značné části chromu směrem do pájky, jak je možné vidět na obrázku 4.3. Vliv těchto útvarů na vlastnosti pájky je předmětem dalšího studia, včetně principu jejich vzniku.

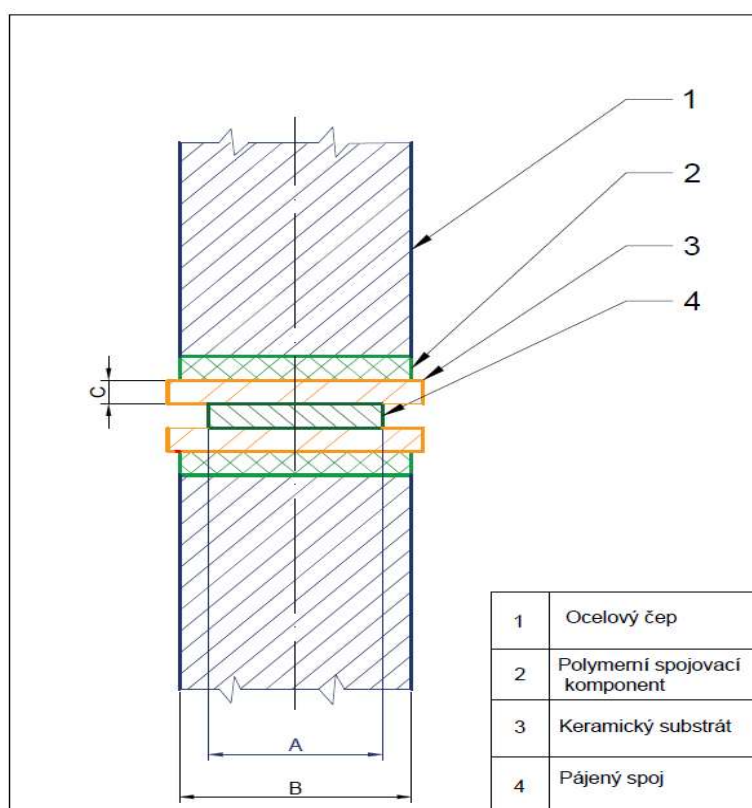




Obrázek 4.3 chromové útvary v aktivní pájce. Vzorek Px54.

Část, která ovšem představovala v této práci největší výzvu bylo navrhnutí úpravy tahové zkoušky, které by přinášelo snadno převeditelné pevnosti pájených spojů s minimálním ohledem na geometrii. Po snížení tloušťky keramické destičky na dostatečnou úroveň, čímž minimalizujeme šanci, že k lomu dojde v keramickém substrátu neovlivněném spojem.

Do zkoušky ovšem vnášíme dva lepené spoje a tyto musí dosahovat výrazně vyšších pevností, než spoj kontrolovaný. Jak se ukázalo, to je pro lepený spoj dosti náročný úkol. V prospěch nám ovšem hraje fakt, že napětí kvadraticky klesá při zvětšování průměru spoje. Tedy pokud správně navrhne poměr velikostí průměrů A a B (viz obrázek 4.4) je možné se dostat do situace kdy při většině zkoušek dojde k odtržení pájeného spoje.



Obrázek 4.4 zaznamenávající průměry A a B

Řešení pomocí poměru A a B je teoreticky ovšem možné jen pro malé pájené spoje dle konstrukčního řešení stroje pro zkoušku tahem.

Další návrh proto počítá s nahrazením lepených spojů jiným typem spojů. Mechanické spoje z úvah vypadávají, jelikož velká část těchto spojů by vnesla fatální napětí či konstrukční vrub do keramické destičky.

Použitím 3 pájených spojů zajistíme jednoduchou a jemnou korekci průměrů který spoj praskne jako první. Ovšem tento přístup by byl zřejmě nevhodný z ekonomického hlediska.

Možným problémem by také mohla být výroba čepů z oceli, která by bez výrazných tepelných deformací snesla ohřev do oblasti okolo 1000°C.

Vzhledem k rovnému čelu čepů i destiček by přicházelo v úvahu i nahradit adhezivní spoje některými spoji přímými. Zejména pak spojem pomocí tření či spojem vytvořeným metodou tavného svařování. Opět i zde vyvstává problém vnesených výrazných vnitřních pnutí do spoje.

Z výsledků pokusné zkoušky jsme určili pevnost pájky SAF s kovovým povlakem na 30 MPa ovšem je zapotřebí vytvořit statisticky reprezentativní počet vzorků pro potvrzení této hodnoty.

U pájky Incusil došlo ve všech případech k vylomení části keramické destičky. Pro tento důvod nemůžeme určit maximální únosnost pájky, ovšem je možné z plochy pájky určit jaké napětí v testu přenášela. Jedná se o hodnoty na úrovni 30 MPa U vzorků Px96 a Px97 je tvar pájky znatelně viditelný. U vzorků Px58 a P94 vytrhnutá keramika zakrývá velkou část pájky z tohoto hlediska je metoda u těchto vzorků náročnější. Proč k vytržení došlo je věc dalších studií. První teorie počítá se s pevností pájky v tahu zásadně větší, než je pevnost keramiky a druhá teorie počítá s trhlinami vzniklými při procesu pájení. Ovšem než se tento efekt podaří odstranit je tato zkouška pro pájené spoje mezi kovem a keramikou nevhodná.

## 5 Závěr:

V práci bylo pojednáváno o možných metodách vzniku spoje mezi keramikou a spojem.

Dále byla studována struktura kovo-keramických výbrusů, zde byl znázorněn výsledek nesmáčivosti keramiky probírané v teoretické části. U následujících výbrusů jsme pozorovali vznik aktivní vrstvy s přidáním klasického aktivního prvku a aktivního prvku méně používaného. Pozorovali jsme reakci dvou aktivních prvků a potvrdili vliv tavidla na rychlost vzniku reakční vrstvy v nedokonalé čisté inertní atmosféře. Považuji za vhodné prozkoumat procento nečistot v inertní atmosféře při použití tavidla s ohledem na možné ekonomické výhody z ohledu doby potřebné pro vznik spoje a ohledu na podniky s nižší třídou zařízení.

Při návrhu mechanické zkoušky jsme narazili na výrazný problém v rozdílu pevnosti adhesivních a pájených spojů a navrhli dva typy řešení.

-Navrhnout správný poměr plochy lepeného a pájeného spoje.

-Použití jedné z přímých metod spojů.

Druhá možnost si zaslouží bližší prozkoumání v dalších pracích i s ohledem na ekonomické hledisko.

Problém poměrů pevnosti adhesivního a pájeného spoje byl vyřešen správným návrhem velikosti pájeného spoje. U jedné sady vzorků dopadla zkouška úspěšně. U vzorků s pájkou Incusil však došlo k vytržení keramiky což zkoušku tahem pro kovo-keramické posouvá zpět do experimentální fáze.

## 6 Bibliografie

- [1] CALLISTER, William a David RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 9th edition. b.r. ISBN 978-1-118-32457-8.
- [2] R. M. DO NASCIMENTO, , A. E. MARTINELLI a A. J. A. BUSCHINELLI. Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing Artigo Revisão. *Cerâmica* [online]. 2003, **49**(312), 178-198 [cit. 2017-04-07]. DOI: 10.1590/S0366-69132003000400002. ISSN 03666913. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132003000400002&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132003000400002&lng=en&nrm=iso&tlng=en)
- [3] *Ceramic Joining: overview* [online]. Azo Materials: Azo Materials, 2001 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1078>
- [4] UDAY, M.B., M.N. AHMAD-FAUZI, Alias NOOR a Srithar RAJOO. Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal: Chapter 8. *Joining Technologies*. InTech, 2016. DOI: 10.5772/64524. ISBN 978-953-51-2596-9. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/joining-technologies/current-issues-and-problems-in-the-joining-of-ceramic-to-metal>
- [5] ARROYAVE, Raymundo. *Thermodynamics and kinetics of ceramic/metal interfacial interactions*. 2004, 248 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/1721.1/16625>. Thesis. Massachusetts Institute of Technology. Vedoucí práce Thomas W. Eagar.
- [6] HOLUB, Jiří. *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2010.
- [7] SEKULÍČ, Dušan. *Advances in brazing: science, technology and applications*. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-0-85709-650-0.
- [8] KALOGEROPOULOU, S, C RADO a N EUSTATHOPOULOS. Mechanisms of reactive wetting: the wetting to non-wetting case. *Scripta Materialia* [online]. Elsevier Ltd, 1999, **41**(7), 723-728 [cit. 2017-04-07]. DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00207-9. ISSN 13596462. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1359646299002079>
- [9] MATTOX, Donald. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Science, 2007. ISBN 0815514220.
- [10] LIU, Gui, Guan QIAO, Hong WANG a Zhi JIN. Microstructure and Strength of Alumina-Metal Joint Brazed by Activated Molybdenum–Manganese Method. *Key Engineering Materials* [online]. 2007, **353-358**, 2049-2052 [cit. 2017-04-07]. DOI: 10.4028. Dostupné z: [www.scientific.net/KEM.353-358.204](http://www.scientific.net/KEM.353-358.204)
- [11] ROBERTS, P.M. *Frequently Asked Questions:: Is it possible to braze ceramics?* [online]. In: . Brazing Consultants, 2009 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://www.iom3.org/sites/default/files/It%20is%20possible%20to%20braze%20ceramics.pdf>

- 
- [12] Ellingham diagram. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ellingham\\_diagram](https://en.wikipedia.org/wiki/Ellingham_diagram)
- [13] SINGH, M. *Ceramic integration and joining technologies: from macro to nanoscale*. Hoboken, N.J.: Wiley-American Ceramic Society, 2011. ISBN 978-0-470-39122-8.
- [14] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, 2001. ISBN 80-720-4193-2.
- [15] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. *Fyzikální ústav akademie věd v ČR* [online]. b.r. [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [16] ŠRÁMEK, Zbyněk. *Termická analýza paliv*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [17] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [18] *ASM handbook. Volume 6, Welding, brazing, and soldering*. 6th print. Materials Park: ASM International, 2003, xvi, 1299 s. : il, čb. fot. ISBN 0871703823.
- [19] LIPAVSKÝ, Lubomír. *Porovnání vlastností pájených spojů na keramických substrátech pomocí zkoušky stříhem*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012.